

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE
FISICHE E NATURALI



DOTTORATO IN SCIENZE CHIMICHE
XXIII CICLO 2007 - 2010

***Materiali nanostrutturati a base di copolimeri a blocchi
per applicazioni in nanotecnologie***

Tutore:

Prof. Claudio De Rosa

Relatore:

Prof. Armando Zarrelli

Coordinatore:

Prof. Lucio Previtera

Candidato:

Rocco Di Girolamo

Indice

Capitolo I

Introduzione

1.1	Architettura e principi generali	1
1.2	Morfologia	2
1.3	Metodi per allineare e orientare su larga scala le morfologie dei copolimeri a blocchi	7
1.4	Applicazioni	10
1.5	Descrizione del lavoro di tesi	17
	Riferimenti bibliografici Capitolo I	20

Capitolo II

Copolimeri a blocchi semicristallini ottenuti da catalisi metallorganica

2.1	Copolimeri a blocchi semicristallini a base di polietilene e polipropilene sindiotattico: aspetti sintetici	26
2.2	Il polipropilene sindiotattico ed il suo polimorfismo	29
2.3	Il polietilene e il suo polimorfismo	37
2.4	Materiali	38
2.5	Copolimeri a blocchi PE- <i>b</i> -sPP	44
2.5.1	Analisi termica	44
2.5.2	Analisi strutturale: Profili di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXS)	48

2.6	Copolimeri a blocchi PE- <i>b</i> -EPR e sPP- <i>b</i> -EPR	56
2.6.1	Analisi termica	56
2.6.2	Analisi strutturale : Profili di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXS)	63
2.7	Elaborazione dei dati di diffusione dei raggi X a basso angolo (SAXS)	65
2.7.1	Costruzione della funzione di autocorrelazione	75
2.8	Analisi strutturale mediante diffrazione elettronica dei copolimeri a blocchi PE- <i>b</i> -sPP e PE- <i>b</i> -EPR e sPP- <i>b</i> -EPR	86
2.8.1	Preparazione del campione	86
2.9	Diffrazione elettronica di film di PE- <i>b</i> -sPP-2 e PE- <i>b</i> -sPP-6 cristallizzati utilizzando <i>para</i> -terfenile come substrato	88
2.10	Diffrazione elettronica di film di PE- <i>b</i> -sPP-2 e PE- <i>b</i> -EPR-4 cristallizzati utilizzando acido <i>para</i> -clorobenzoico come substrato	95
2.11	Diffrazione elettronica di film del campione sPP- <i>b</i> -EPR-1 cristallizzati utilizzando <i>para</i> -terfenile come substrato	102
2.12	Analisi morfologica dei copolimeri mediante analisi TEM	103
2.12.1	Analisi TEM dei copolimeri a blocchi PE- <i>b</i> -sPP	105
2.12.2	Analisi TEM dei copolimeri a blocchi sPP- <i>b</i> -EPR	109
2.12.3	Analisi TEM dei copolimeri a blocchi PE- <i>b</i> -EPR	111
	Conclusioni Capitolo II	114
	Riferimenti bibliografici Capitolo II	117

Capitolo III

Copolimeri a blocchi semicristallini a base di poli(L-lattide) e poliossietilene ad architettura diversificata

3.1	Cenni generali sui biopolimeri	121
3.1.1	Classificazione dei biopolimeri	122
3.2	I polimeri dell'acido lattico	124
3.3	I copolimeri blocchi del PLA e potenziali applicazioni	131
3.4	Materiali	134
3.5	Analisi termica	138
3.6	Diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXS)	146
3.7	Analisi strutturale dei copolimeri PEO- <i>b</i> -PLLA tramite diffusione dei raggi X a basso angolo (SAXS)	157
3.8	Analisi SAXS dei copolimeri allo stato fuso	157
3.9	Analisi SAXS dei copolimeri nello stato cristallino	167
3.10	Funzione di autocorrelazione	176
3.11	Analisi morfologica dei copolimeri PEO- <i>b</i> -PLLA tramite microscopia e diffrazione elettronica, e microscopia a forza atomica	185
3.12	Diffrazione elettronica (ED)	193
3.13	Analisi AFM e TEM	199
	Conclusioni Capitolo III	206
	Riferimenti bibliografici Capitolo III	209

Capitolo IV

Nanocompositi ibridi a base di nanostrutture da copolimeri a blocchi amorfi per applicazioni in microelettronica

4.1	Nuove memorie organiche a base di copolimeri a blocchi	211
4.2	Materiali	214
4.3	Analisi SAXS del copolimero a blocchi PS- <i>b</i> -PMMA	216
4.4	Analisi SAXS delle nanoparticelle(NT-AuNPs)	218
4.5	Analisi calorimetrica a scansione differenziale del copolimero a blocchi PS- <i>b</i> -PMMA	221
4.6	Analisi Morfologica	222
4.6.1	Analisi morfologica dei film di PS- <i>b</i> -PMMA	224
4.6.2	Analisi TEM delle nanoparticelle (NT-AuNPs)	230
4.7	Preparazione e caratterizzazione del nanocomposito a base di PS- <i>b</i> -PMMA e NT-AuNPs	231
4.8	Realizzazione del dispositivo di memoria	233
4.9	Caratterizzazione del dispositivo di memoria	234
	Conclusioni Capitolo IV	240
	Riferimenti bibliografici Capitolo IV	242
	Considerazioni finali e prospettive	244
	Appendice	248

CAPITOLO I

Introduzione

1.1 Architettura e principi generali

I copolimeri a blocchi (BCPs) negli ultimi anni hanno suscitato grande interesse nel campo delle nanotecnologie¹⁻¹⁸, data la loro capacità di auto-organizzarsi in strutture aventi periodicità su scala nanometrica. Essi sono materiali polimerici in cui macromolecole di due o più omopolimeri differenti (blocchi) sono chimicamente legati tra loro per formare macromolecole complesse con architettura lineare (di-, tri-, *multiblock copolymers*) o non lineare (*mixed arm*, *starblock*, o *graft copolymers*) (figura 1.1).

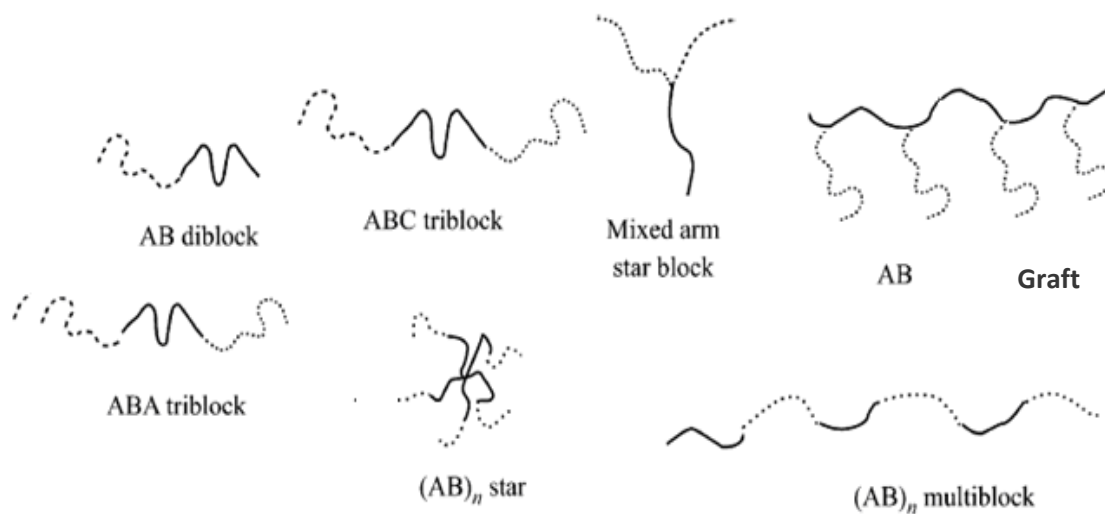


Figura 1.1: Architettura lineare e non lineare dei copolimeri a blocchi.

Se i diversi blocchi polimerici sono chimicamente incompatibili si ha separazione di fase con segregazione spontanea delle differenti macromolecole in diversi microdomini (figura 1.2). I microdomini formati non sono disposti in maniera casuale, ma mostrano una disposizione regolare da cui deriva la formazione di strutture periodiche.

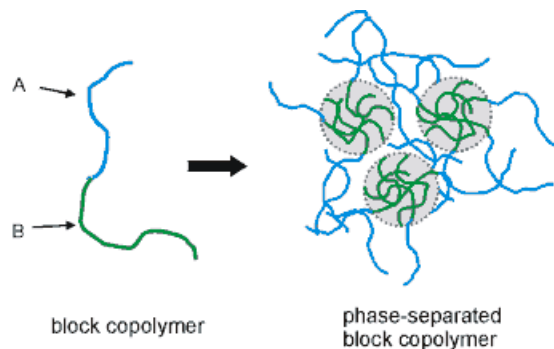


Figura 1.2: Schema di “*self-assembly*” in BCPs dovuto a separazione di fase.

Questo fenomeno, detto di “*self-assembly*”, determina la formazione spontanea di nanostrutture¹⁹. Esso è associato alla competizione tra la tendenza alla separazione di fase, dovuta all’incompatibilità dei blocchi, e la connettività chimica che lo impedisce; si formano così strutture periodiche in cui l’area di contatto tra i microdomini incompatibili risulta minimizzata. La minimizzazione dell’area interfacciale tra i domini comporta una diminuzione dell’energia interfacciale per cui, anche se da un punto di vista entropico le singole catene polimeriche preferiscono una conformazione *random-coil*, nel caso dei copolimeri a blocchi, le macromolecole tendono ad assumere conformazioni più estese all’interfaccia tra i due blocchi in modo da permettere a blocchi simili di organizzarsi in microstrutture che minimizzino il rapporto (superficie esposta)/(volume)²⁰.

La periodicità e le dimensioni di tali domini regolari dipendono dalle lunghezze dei blocchi, e, quindi, dalle masse molecolari.

1.2 Morfologia

Si ottengono microstrutture diverse in dipendenza della natura chimica dei blocchi e delle relative masse molecolari. Le variabili fondamentali che definiscono il tipo di nanostruttura che si forma mediante *self-assembly* sono il parametro d’interazione di Flory Huggins χ , che definisce il grado di incompatibilità dei blocchi, e la frazione in volume dei blocchi ϕ , che dipende dalla lunghezza relativa dei blocchi.²⁰ Nella figura 1.3 sono riportate le microstrutture classiche trovate per copolimeri di- e tri-blocco.^{1,20}

Per copolimeri di-blocco il componente con massa molecolare minore si separa formando sfere quando la sua frazione in volume è minore del 20% e cilindri per valori della frazione in volume compresi tra 21 e 33%. Si ottengono invece lamelle alternate per copolimeri a blocchi simmetrici con masse molecolari dei due blocchi paragonabili e frazione in volume di circa 50%. Infine, strutture a network bicontinuo (*double gyroid* e *double diamond*) si ottengono in un intervallo ristretto di composizione (frazione in volume pari a 33-37%).^{1,20}

In copolimeri tri-blocco la combinazione di differenti sequenze ABC, ACB, BAC, di composizione e massa molecolare complessiva fornisce un'enorme quantità di parametri che consente la creazione di numerose nuove morfologie (figura 1.3 b).

La caratteristica più interessante di questi sistemi è che i microdomini formati spontaneamente mediante *self-assembly* altrettanto spontaneamente tendono ad impacchettarsi in strutture ordinate che ricordano le strutture di materiali cristallini. Le sfere si impacchettano in reticoli cubici a corpo centrato e i cilindri in reticoli esagonali (figura 1.3 a).

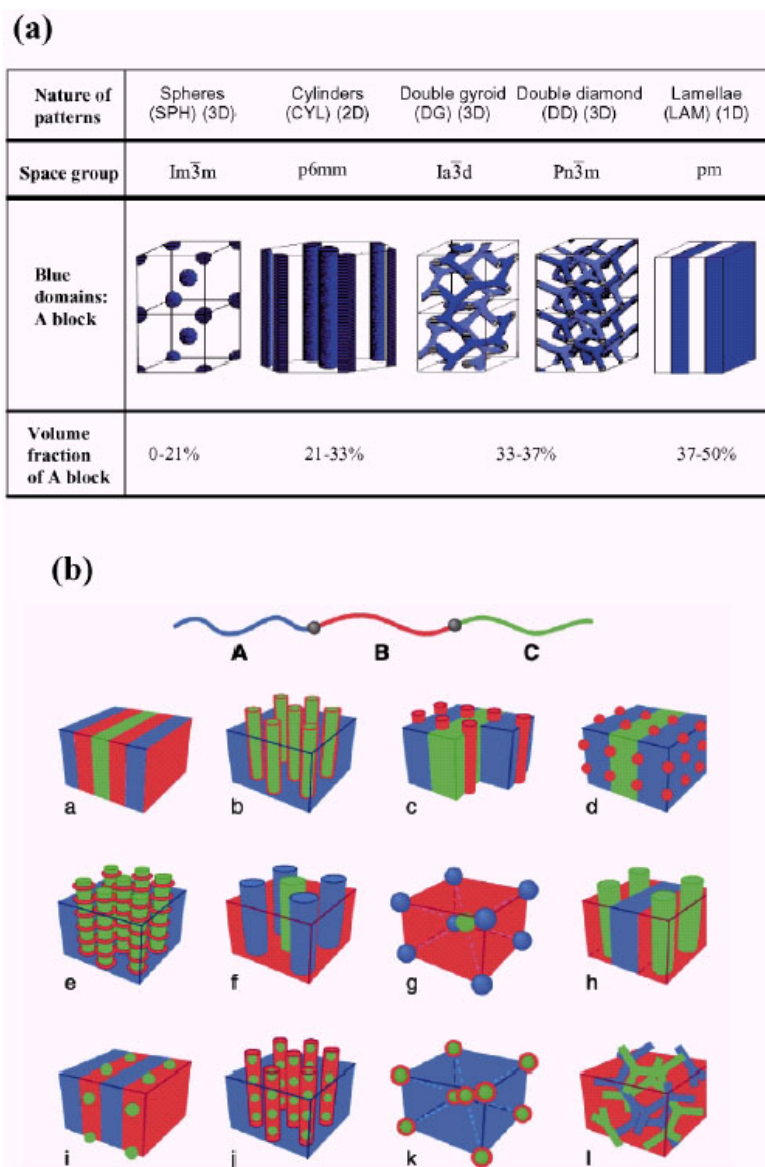


Figura 1.3: Microstrutture generate per *self-assembly* in copolimeri di-blocco AB (a) e tri-blocco ABC (b) in funzione della frazione in volume del componente minoritario.

Da questo punto di vista i copolimeri a blocchi rappresentano una classe di materiali amorfi in grado di organizzarsi in strutture simili a quelle presenti nei materiali cristallini, con l'importante differenza che le dimensioni delle unità ripetitive e le periodicità non sono dell'ordine di grandezza degli angstrom, come nei cristalli, ma dell'ordine di grandezza dei nanometri. Le dimensioni dei microdomini in cui i blocchi polimerici sono segregati (sfere, cilindri e lamelle) come pure le periodicità della microstruttura dipendono dalla lunghezza dei blocchi e quindi anche dalle masse molecolari dei blocchi. Questo consente di poter modulare la dimensione dei

microdomini e la periodicità in intervalli abbastanza ampi, da poche decine, a centinaia di nanometri, modificando le masse molecolari dei blocchi.

E' importante sottolineare che al variare della temperatura è possibile osservare sia transizioni da un dato tipo di nanostruttura ad un altro (transizione ordine-ordine), che transizioni da uno stato nanostrutturato ordinato ad uno stato disordinato (transizione ordine-disordine)^{1,20,21}. La temperatura alla quale avviene la transizione da una struttura ordinata ad una struttura disordinata viene definita come ODT (*Order Disorder Temperature*)²².

Queste ultime considerazioni possono essere meglio chiarite facendo riferimento ai diagrammi di fase dei copolimeri a blocchi che, come i comuni diagrammi di fase delle molecole a bassa massa molecolare, identificano le regioni di stabilità delle diverse fasi. In tali diagrammi viene riportato il prodotto χN (dove N è la somma dei pesi molecolari dei singoli blocchi polimerici costituenti il copolimero) in funzione della frazione in volume ϕ (anche simboleggiato come f). La dipendenza delle diverse fasi nanostrutturate dalla temperatura è intrinsecamente contenuta nel parametro χ che dipende da T secondo una legge di proporzionalità inversa²².

A titolo di esempio viene riportato in figura 1.4 il diagramma di fase relativo al copolimero a blocchi poli(isoprene-*b*-stirene) (PI-*b*-PS)²². In esso è possibile osservare come, all'aumentare della temperatura, quindi al diminuire di χN , per valori di f_{PI} pari a 0.38, si ha prima una transizione ordine-ordine del componente di massa molecolare minore da una nanostruttura cilindrica ad una nanostruttura bicontinua e successivamente una transizione ordine-disordine da una nanostruttura ordinata bicontinua ad un sistema nel quale i blocchi risultano completamente miscibili.

I copolimeri a blocchi hanno trovato applicazioni, ormai considerate classiche, come elastomerici termoplastici. Solo recentemente essi hanno suscitato grande interesse per applicazioni nel campo delle nanotecnologie^{1-4,23}. Infatti, la possibilità di manipolare, attraverso sintesi chimica, l'architettura molecolare e i pesi molecolari dei blocchi costituenti i copolimeri, rende questi sistemi ideali per la progettazione di nanostrutture per applicazioni specifiche, come ad esempio la creazione di *patterns* ordinati sulla superficie di film sottili, di grande importanza per l'industria elettronica ed optoelettronica.

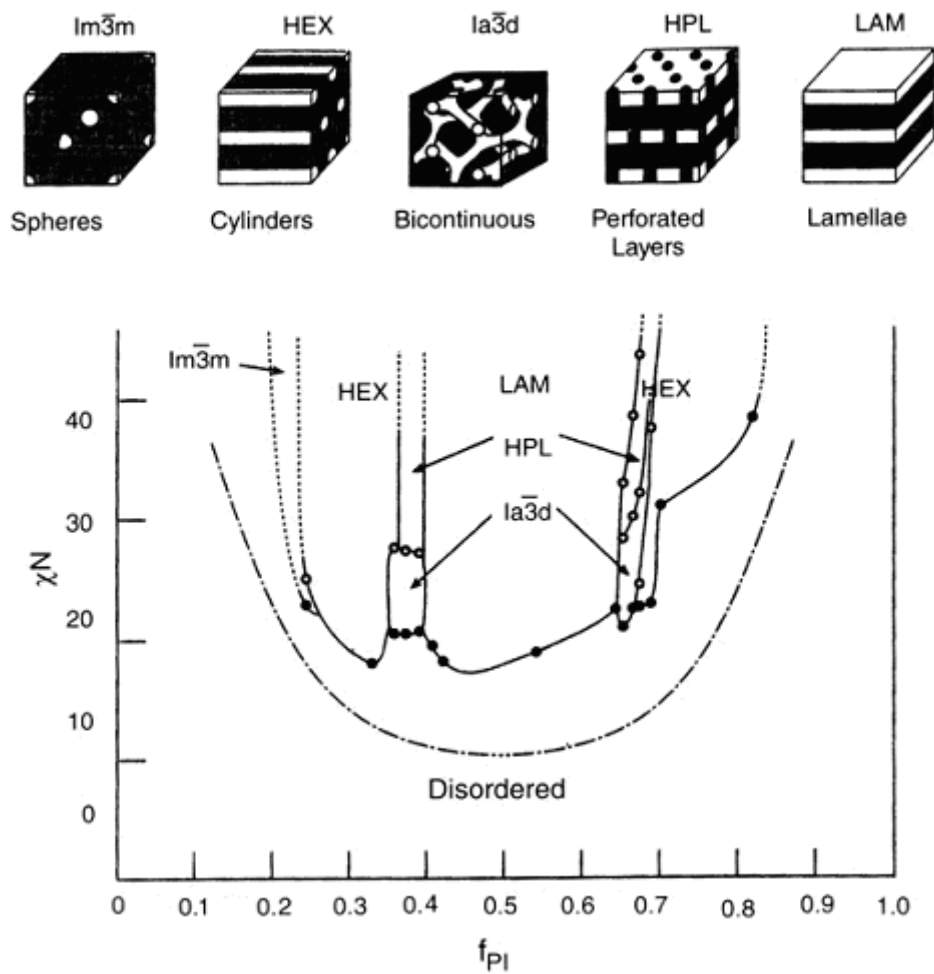


Figura 1.4: Diagramma di fase relativo ai copolimeri a blocchi PI-*b*-PS.

Le architetture molecolari che possono essere costruite mediante le classiche procedure di polimerizzazione anionica variano da quella lineare di-blocco²⁴, a quella lineare tri- o multi-blocco²⁴, a geometrie più complesse come quella a stella²⁵. Esse consentono di creare *patterns* sulla superficie di films sottili difficilmente realizzabili con le tecniche tradizionali di litografia.

1.3 Metodi per allineare e orientare su larga scala le morfologie dei copolimeri a blocchi

Il completo sviluppo dei copolimeri a blocchi per applicazioni industriali nel campo delle nanotecnologie richiede ordine su larga scala e precisa orientazione dei domini. Innanzitutto queste applicazioni richiedono la preparazione di film sottili di copolimeri a blocchi con spessori di poche decine di nanometri a diversi micrometri mediante casting, spin-coating o dip-coating da soluzioni relativamente diluite (approssimativamente 1-5% in peso) su substrati solidi. Esistono numerosi metodi per indurre l'orientazione e l'ordine su larga scala delle morfologie dei copolimeri a blocchi. Le principali strategie applicate possono essere suddivise in tre differenti approcci ²⁶:

1. Controllo dell'orientazione applicando campi esterni:

- Campi di flusso meccanici (estrusione,^{27,28} compressione,²⁹⁻³² flussi che coinvolgono sforzi di taglio oscillatori,³³⁻⁴³ sforzi di taglio stazionari⁴⁴⁻⁴⁷ o tecniche che combinano differenti campi di flusso⁴⁸⁻⁵²) sono stati impiegati con successo per indurre allineamento in copolimeri a blocchi.
- Campi magnetici inducono orientazioni in copolimeri di-blocco liquido cristallini ^{53,54} e copolimeri a blocchi con un blocco cristallizzabile attraverso un accurato controllo del processo di cristallizzazione.⁵⁵
- Campi elettrici statici sono stati ampiamente utilizzati per orientare macroscopicamente morfologie cilindriche e lamellari nei fusi di tali copolimeri.⁵⁶⁻⁶³
- L'evaporazione del solvente permette l'orientazione dei microdomini lamellari e cilindrici in film sottili perpendicolarmente alla superficie.⁶⁴⁻⁶⁶ Dopo la deposizione la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del film rigonfia di solvente è al di sotto della temperatura ambiente, permettendo la libera mobilità delle catene. All'aumentare della concentrazione del solvente il copolimero subisce una transizione dallo stato disordinato a quello ordinato. La diffusione del solvente nel film sottile produce un gradiente di concentrazione cosicché l'ordine si propaga rapidamente dalla superficie del film al substrato. La conseguente diminuzione della T_g al di sotto della temperatura ambiente, per almeno un blocco, blocca le strutture che grazie all'elevata direzionalità del

gradiente del solvente si organizzano in domini lamellari o cilindrici con gli assi normali alla superficie.⁶⁴⁻⁷⁰

- Gradienti di temperatura sono limitati a campioni in bulk.^{71,72}

2. *Uso di template.*

- Supporti con superficie nanostrutturata sono in grado di indurre ordine a lungo raggio e favorire il *self-assembly* di copolimeri a blocchi sfruttando la topografia della superficie. Tali tecniche sono utili soprattutto per ottenere film sottili.²⁶

3. *Modulazione delle interazioni superficiali come risultato di:*

- Interazione preferenziale di un blocco con la superficie. La più semplice interazione di un film di copolimero a blocchi depositato su un substrato è la bagnatura preferenziale di un blocco all'interfaccia che minimizza le energie interfacciali e superficiali. Come conseguenza viene indotta l'orientazione parallela dei microdomini all'interfaccia che tende a propagarsi attraverso tutto il film.⁷³⁻⁸⁵
- Organizzazione epitassiale dei domini su un substrato cristallino. La cristallizzazione epitassiale è un mezzo non meccanico per orientare copolimeri a blocchi secristallini mediante l'interazione con la superficie di un opportuno substrato.^{86,87} È dovuta essenzialmente ad interazioni locali favorevoli tra il materiale depositato e il substrato. Si tratta di interazioni di van der Waals tipicamente a corto raggio (≈ 1 nanometro). La ripetizione di queste interazioni favorevoli attraverso il piano di contatto deve necessariamente implicare una qualche analogia reticolare. L'epitassia è quindi possibile soltanto quando il substrato e il polimero depositato hanno all'interfaccia caratteristiche strutturali complementari. Queste si traducono solitamente in un'analogia dimensionale, che può essere sia unidimensionale che bidimensionale. Quest'analogia dimensionale può non essere perfetta ma vi è un margine di $\pm 10\%$ tra le periodicità che può essere compensato dall'elasticità del reticolo e/o dalla generazione di difetti locali cristallografici (dislocazioni localizzate all'interfaccia). La cristallizzazione epitassiale condotta a basse temperature è un

mezzo semplice per orientare i polimeri cristallini. In tutti i casi di epitassia di polimeri riportati finora, le catene polimeriche giacciono nel piano di contatto con il substrato. La cristallizzazione epitassiale può talvolta produrre fasi cristalline orientate che sarebbe impossibile ottenere attraverso tecniche convenzionali in grado di indurre tale tipo di orientazione (stiro, filatura). Può essere inoltre utilizzata per evidenziare proprietà dipendenti dall'orientazione, o nelle investigazioni strutturali di modificazioni cristalline instabili e metastabili. L'epitassia ha rilevanza industriale poiché è alla base dell'attività nucleante di molti agenti nucleanti e chiarificanti. È inoltre un mezzo promettente per il design di film sottili ordinati per esempio per dispositivi optoelettronici.⁸⁸

I film sottili di polimero vengono ottenuti per casting su vetrini da microscopio o altri supporti mediante evaporazione da soluzioni diluite. La deposizione può essere effettuata sia su supporti su cui sono stati previamente accresciuti i cristalli di substrato sia direttamente sul supporto. In questo caso i cristalli di substrato, che in genere hanno una temperatura di fusione maggiore di quella del polimero, sono depositati sul film polimerico. Il polimero viene fuso e ricristallizzato a diretto contatto con i cristalli preformati del substrato. Il substrato è successivamente dissolto mediante uno specifico solvente.

- Solidificazione direzionale. In molti casi i substrati possono essere fusi e agire da solventi per il polimero ma solo nel loro stato fuso. In questo caso, una piccola quantità di substrato è fusa insieme al film di polimero tra due vetrini (è preferibile usare due vetrini sottili per minimizzare l'inerzia termica durante il quenching). Durante il raffreddamento, cristallizza prima il substrato, poi cristallizza il polimero sulla superficie del substrato. Questo processo è osservato frequentemente quando polimero e substrato hanno temperature di fusione vicine, e formano un eutettico.⁸⁶ L'eventuale cristallizzazione epitassiale del polimero induce un'ulteriore specificità all'intero processo.⁸⁸
- Grafoepitassia. È un processo dove una topografia artificiale superficiale di un substrato cristallino o amorfo influenza e controlla l'orientazione della crescita cristallina in film sottili.⁸⁸⁻⁹² È spesso utilizzata in combinazione con l'epitassia per ottenere l'orientazione di cristalli polimerici su substrati costituiti da film di altri polimeri.⁹³⁻⁹⁷
- Confinamenti geometrici bidimensionali.²⁶

1.4 Applicazioni

I copolimeri a blocchi rappresentano strumenti di nanoscale ideali, ciò è dovuto principalmente alla loro peculiarità di autoassemblarsi in strutture di dimensioni nanometriche.¹⁻¹⁸ Le strutture che si ottengono dai copolimeri a blocchi presentano domini che variano tipicamente da 5 a 50 nm ; dimensioni ideali per la fabbricazione dei futuri circuiti integrati e non accessibili con le tecniche litografiche tradizionali . La velocità di avanzamento delle apparecchiature moderne è governata dall'abilità di creare *patterns* di alta risoluzione su substrati di materiali elettronici. Oggi, la fotolitografia convenzionale UV permette di produrre strutture di forma arbitraria di dimensioni al di sotto di 40 nm con straordinaria velocità ed efficienza, ciò è il risultato di decenni di miglioramenti ingegneristici.¹⁹ E' comunemente riconosciuto che i prossimi miglioramenti, orientati a realizzare strutture di dimensioni minori di 20 nm, saranno accompagnati da un rapido aumento dei costi e delle difficoltà. Le nuove tecnologie, come la litografia UV estrema e la litografia di *nanoimprint* ancora si trovano di fronte a ostacoli tecnici,⁹⁷⁻⁹⁹ quindi è difficile predire la loro efficienza per i dispositivi di futura generazione. Queste problematiche hanno suscitato un interesse crescente nell'uso dei materiali autoassemblanti, in particolare dei copolimeri a blocchi, come mezzo per realizzare *patterns* su superfici solide.^{5,6,9,10,15,100}

I copolimeri a blocchi possono essere utilizzati in molte applicazioni impiegando sia i classici approcci “top-down” che i più innovativi “bottom-up”.

Le tecniche top-down permettono ridurre con metodi fisici le dimensioni delle strutture verso livelli “nano”. Le tecniche proprie della microelettronica, come per esempio la litografia a fascio di elettroni o a raggi X, sono riconducibili a questo approccio e, proprio per questo, costituiscono la strada di più immediato utilizzo per entrare nel mondo “nano”.

Mediante tecniche “top-down” è possibile ad esempio utilizzare il *pattern* ottenuto dal copolimero a blocchi per realizzare un substrato fondamentale.

Nell' approccio “bottom-up” i componenti attivi sono direttamente le strutture ottenute dal processo di autoassemblaggio o in generale partendo da piccoli componenti (molecole o aggregati di molecole) si cerca di controllarne e indirizzarne l'assemblaggio utilizzandoli come “building blocks” per realizzare nanostrutture.

Di seguito sono riportate alcune applicazioni che possono essere realizzate utilizzando copolimeri a blocchi.

- **Nanolitografia**

I domini periodici e ordinati generati dai copolimeri a blocchi possono essere utilizzati come maschera per realizzare strutture periodiche.¹⁰¹ Questo è analogo al ruolo di un fotoresist utilizzato nelle classiche tecniche litografiche tradizionali ma con il vantaggio di accedere a dimensioni non facilmente raggiungibili con la litografia ottica tradizionale. Numerosi studi hanno descritto processi che permettono di replicare *patterns* ottenuti da copolimeri a blocchi in film sottili sulla superficie di un solido.^{100,102,103,104}

Come dimostrato da Park *et al.*, è possibile utilizzare film sottili di un copolimero a blocchi (polistirene-*b*-polibutadiene) come maschera per trasferire *patterns* su un substrato di semiconduttore.^{100,102} In figura 1.5 vengono riportate schematicamente le fasi di questo approccio.

Un film nanostrutturato di spessore controllato viene depositato sulla superficie di un substrato (nitruro di silicio). Questo substrato può essere utilizzato essere usato come una maschera positiva rimuovendo il blocco minoritario di polibutadiene mediante ozonizzazione selettiva ed usando poi un metodo fisico non selettivo (CF_4) è possibile realizzare un *pattern* costituito da buchi sul substrato di semiconduttore. Una maschera negativa può essere realizzata utilizzando lo stesso copolimero a blocchi che genererà un ordine di punti invece che di buchi. In questo caso, il blocco minoritario è trattato con tetrossido di osmio in modo da rallentare l'attacco con CF_4 .

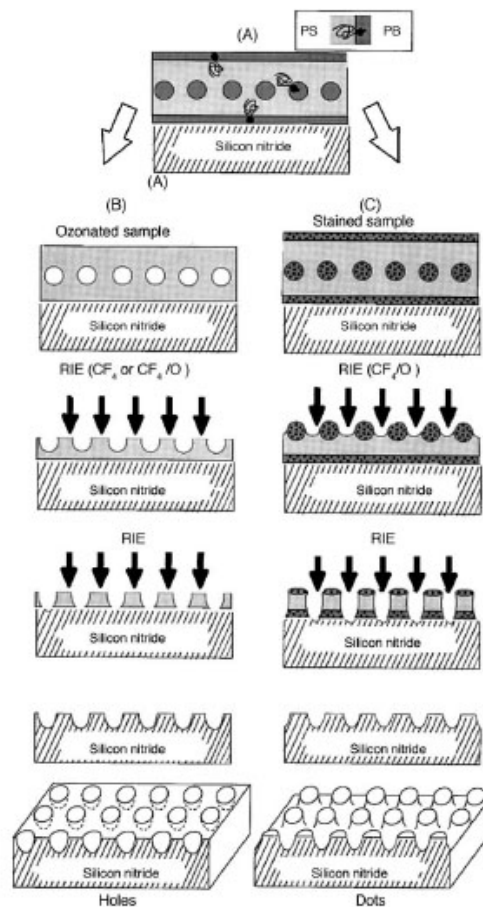


Figura 1.5: Schema di processo litografico mediante un copolimero a blocchi (polistirene-*b*-polibutadiene). La rimozione di uno dei due componenti e il successivo etching permette di ottenere un pattern con dimensioni di ≈ 10 nm sulla superficie di Si₃N₄. Il metodo (B) prevede l'utilizzo del copolimero come maschera positiva, mentre il metodo (C) come negativa.

• **Cristalli fotonici**

I copolimeri a blocchi sono stati utilizzati recentemente per sviluppare strutture periodiche per poter realizzare materiali band-gap fotonici.¹⁰⁵⁻¹¹⁵

In un cristallo fotonico una successione periodica di dielettrici a diverso indice di rifrazione, o eventualmente di un mezzo alternato a vuoto, causa la formazione di un cosiddetto energy gap fotonico: fotoni con valori energetici interni alla gap proibita non potranno attraversare il cristallo e saranno riflessi o confinati all'interno dello stesso. L'effetto è tanto più evidente quanto la differenza tra gli indici di rifrazione risulta elevata. I cristalli fotonici possono avere numerose applicazioni come ad esempio : filtri dicroici, diodi laser, specchi di alta qualità etc..

Il primo esempio di cristallo fotonico realizzato con l'impiego di copolimeri a blocchi è di tipo monodimensionale ed è stato realizzato utilizzando un film sottile di copolimero a blocchi con una morfologia lamellare (figura 1.6 (a)).¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

La struttura lamellare ordinata alternata nel BCP è formata spontaneamente dal processo di separazione di fase e le proprietà ottiche riportate nel grafico in figura 1.6 (b) mostrano una significativa variazione di riflettanza.

I cristalli fotonici realizzati utilizzando copolimeri a blocchi in genere presentano una bassa differenza di contrasto dielettrico tra le due fasi. Realizzando dei nanocompositi ibridi è possibile variare la costante dielettrica di una delle due fasi inserendo in modo mirato nanoparticelle metalliche in uno dei due blocchi.¹⁰⁹

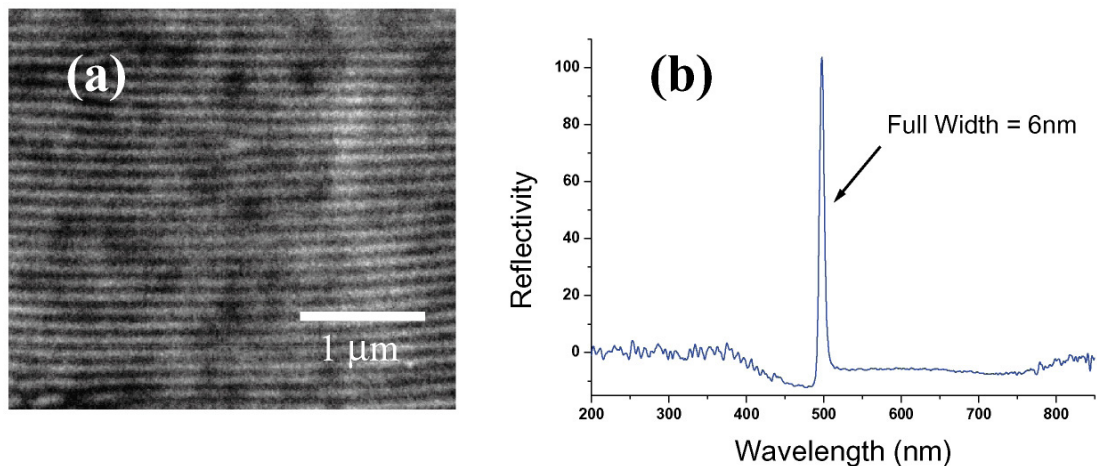


Figura 1.6: (a) Micrografia SEM di una morfologia lamellare ottenuta da un copolimero a blocchi poli(stirene-*b*-isoprene) trattato con OsO₄.¹⁰⁸ (b) Spettro di riflettenza caratterizzato da un picco ampio 6 nm che indica un basso contrasto dielettrico tra le due fasi.

- ***Nanocompositi***

I nanocompositi rappresentano una classe di materiali compositi costituiti da matrice una polimerica e rinforzi particellari aventi almeno una dimensione dell'ordine del nanometro; tali rinforzi particellari prendono il nome di *nanofiller* o *nanorinforzi*.

Una grande potenzialità dei copolimeri a blocchi è rappresentata dalla possibilità di utilizzare le nanostrutture ordinate formate per self-assembly come matrici (host) per l'inclusione di molecole ospiti (guest) e la dispersione di differenti tipi di nanoparticelle, al fine di ottenere nanocompositi con proprietà fisiche speciali. I diversi microdomini delle nanostrutture generate da copolimeri a blocchi (lamelle, sfere o cilindri) agiscono

da host per sequestrare in modo selettivo nanofillers (guest) di opportuna affinità chimica e geometrica.¹¹⁶

La grande innovazione di questi studi consiste nel fatto che l'utilizzo come matrice di copolimeri a blocchi, quindi materiali già nanostrutturati, invece di omopolimeri, offre un'importante opportunità di controllare la distribuzione spaziale e orientazionale dei nanofillers. Le nanoparticelle, che inducono proprietà specifiche, non sono, infatti, distribuite a caso nella matrice polimerica ma sono sequestrate nei microdomini ordinati e, quindi, distribuite in modo ordinato nella matrice. Questo permette un maggiore controllo delle proprietà fisiche finali dei nanocompositi. Nella figura 1.7 viene mostrata un'immagine TEM di un film sottile di un nanocomposito a base di un copolimero a blocchi lamellare in cui nanoparticelle di oro sono distribuite in modo ordinato solo in specifici strati della struttura.¹¹⁶

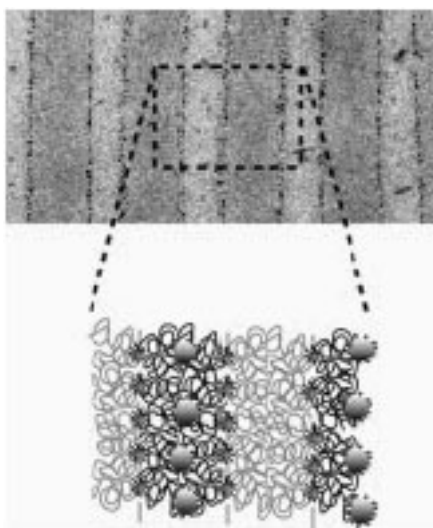


Figura 1.7: Immagine TEM bright-field di un film sottile di un copolimero di-blocco polistirene-poli(etilene-co-propilene) in cui nanoparticelle di oro opportunamente passivate sono incluse nei soli strati di polistirene.¹¹⁶

La possibilità di controllare la morfologia finale dei copolimeri a blocchi, attraverso la progettazione di opportune architetture molecolari e l'introduzione innovativa di cristallinità, rende questi materiali ideali per la progettazione di nanocompositi innovativi in cui la distribuzione delle molecole guest è guidata dalla strutturazione della matrice (structure-guiding host nanocomposites).¹¹⁶

Le possibili prospettive aperte dallo sviluppo di nanocompositi a base di copolimeri a blocchi sono legate alla possibilità di ottenere il massimo miglioramento delle proprietà fisiche finali del materiale, e alle molteplici applicazioni che possono emergere dalla presenza di ordine a lungo raggio nella disposizione spaziale di nanoparticelle, e che possono sfruttare sia le proprietà fisiche della matrice polimerica già nanostrutturata, sia le caratteristiche "nanospecifiche" dei componenti inclusi.

- ***Nanostamping***

Materiali a base di silossani hanno trovato impiego come stampi per trasferire *patterns* in sistemi ottici, microelettronici, e sensori. Per realizzare lo stampo occorre creare un master la cui fabbricazione consiste nell'impiego di fotolitografia o litografia a fascio di elettroni per creare il pattern desiderato su un substrato di silicio, di silice o altro materiale. Sul master viene versato il precursore chimico del polidimetilsilossano (PDMS) che viene polimerizzato in modo da ottenere lo stampo solido di PDMS. In figura 1.8 sono riportate in modo schematico le fasi di fabbricazione di uno stampo in PDMS a partire da un master.

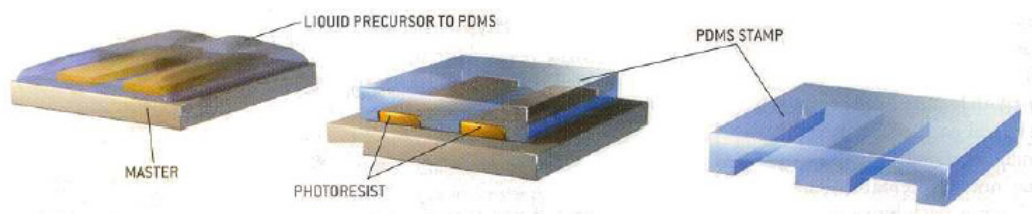


Figura 1.8 :Fabbricazione classica di uno stampo in PDMS.

La fabbricazione del master è la parte più costosa del processo, tuttavia lo stampo ottenuto può essere impiegato molte volte e la tecnologia che impiega tale stampo è molto meno costosa della fotolitografia. Recentemente è stato proposto l'utilizzo di copolimeri a blocchi per creare master caratterizzati da *patterns* di dimensioni nanometriche. Ad esempio utilizzando un copolimero a blocchi polistirene-*b*-polimetilmetacrilato (PS-*b*-PMMA) è possibile ottenere una matrice nanostrutturata caratterizzata da buchi simile a quella vista nell'approccio nanolitografico.¹¹⁷ Con

questo metodo è possibile realizzare *patterns* di dimensioni nanometriche senza utilizzare costose tecniche litografiche.

- ***Networks nanostrutturati e membrane***

Hashimoto *et al.*¹¹⁸ hanno dimostrato che è possibile impiegare i copolimeri a blocchi come precursori per la fabbricazione *networks* nanostrutturati e membrane. La matrice nanostrutturata impiegata è stata realizzata con una blend di un copolimero di-diblocco poli(stirene-*b*-isoprene) e un omopolimero (polistirene) impiegato per regolare la frazione in volume di polistirene in modo da ottenere la microstruttura desiderata. Dopo l'ottenimento della nanostruttura i domini di poliisoprene vengono rimossi mediante ozonolisi in modo da avere una struttura formata da nanocanali (figura 1.9). La superficie dei nanocanali viene successivamente ricoperta di nickel e ciò permette di impiegare questo materiale nel campo della catalisi.

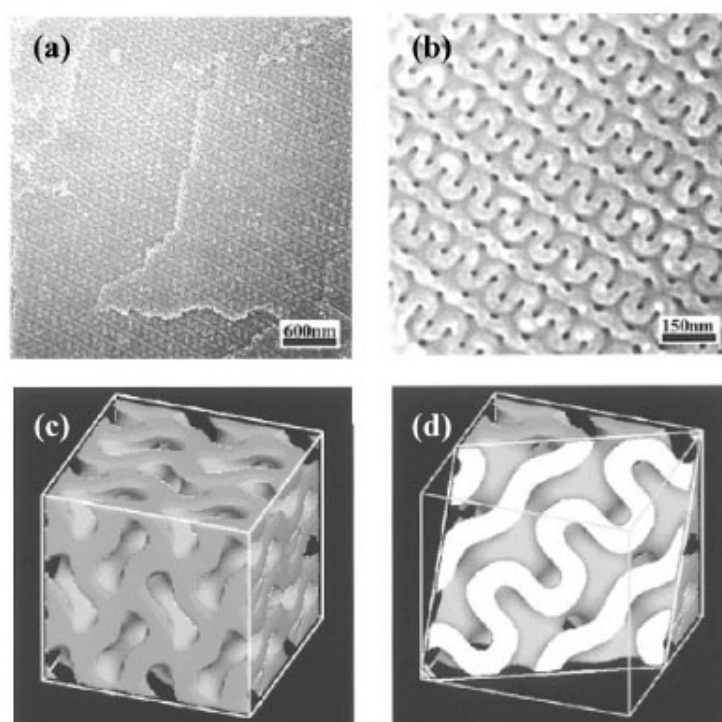


Figura 1.9: Micrografie SEM che mostrano nanocanali bicontinui di poliisoprene in una matrice di polistirene a diverso ingrandimento (a) e (b). In (c) e (d) sono riportate ricostruzioni della matrice in 3D.

Oltre alle applicazioni nel campo della catalisi i copolimeri a blocchi possono essere utilizzati come membrane. Questa tipologia di membrane è attualmente prodotta per *track-etching* di film polimerici¹¹⁹ ed è caratterizzata da una bassa densità di nanopori impacchettati in strutture non regolari. Se ad esempio si utilizzano copolimeri a blocchi morfologicamente strutturati in cilindri organizzati in un reticolo esagonale, è possibile

ottenere membrane con alta densità di nanopori attraverso l'eliminazione selettiva del componente minoritario. Il vantaggio di questo approccio si evince nel processo di ultrafiltrazione che può essere condotto con velocità maggiori. Ad esempio membrane con nanocanali regolarmente distribuiti con diametri di 20-30 nm e periodicità di circa 50 nm sono state preparate a partire dal copolimero a blocchi policloroetilmetacrilato(PCEMA)-*b*-poli(cloroetilmetacrilato)(PtBA) per eliminazione selettiva del componente minoritario (PtBA) condotta mediante idrolisi¹²⁰⁻¹²² (figura 1.10).

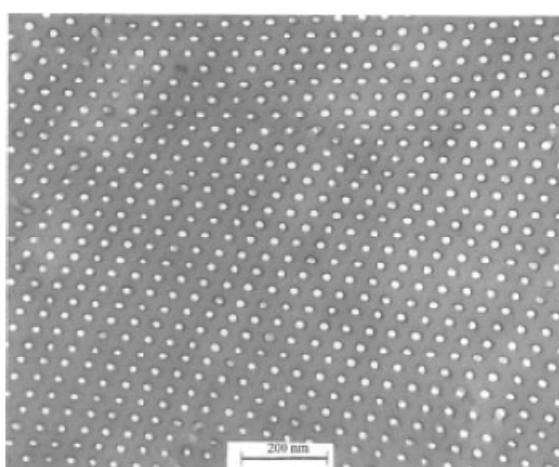


Figura 1.10: Immagine TEM di un film di PCMA-*b*-PtBA dopo eliminazione selettiva dei microdomini cilindrici di PtBA mediante idrolisi.

1.5 Descrizione del lavoro di tesi

In questo lavoro di tesi è stato effettuato uno studio strutturale e morfologico di copolimeri a blocchi amorfi e semicristallini caratterizzati da diversa architettura e natura chimica ed in particolare sono state studiate le proprietà fisiche ed è stata verificata la possibilità di ottenere con questi materiali nanostrutture ordinate.

Negli ultimi anni si è cominciato a studiare copolimeri a blocchi semicristallini, costituiti da almeno un blocco cristallizzabile. L'interesse verso questa classe di copolimeri a blocchi è dovuto ai numerosi vantaggi che possono derivare dalla presenza di cristallinità. Essa, infatti, determina un miglioramento delle proprietà meccaniche, permettendo quindi migliori prestazioni nelle applicazioni tradizionali di elastomeri termoplastici. Inoltre è possibile, almeno idealmente, controllare il tipo di nanostruttura che si ottiene per separazione di fase, attraverso il controllo della cristallizzazione,

utilizzando tecnologie innovative basate sulla solidificazione direzionale da solventi cristallizzabili e sulla cristallizzazione epitassiale su opportuni supporti^{86,87}. Queste tecniche permettono di indurre orientamento dei microdomini e della fase cristallina e creare strutture ordinate con ordine a lungo raggio, necessario per applicazioni nel campo delle nanotecnologie e non sempre ottenibile per semplice separazione di fase.

Nell'ambito di questo lavoro di dottorato sono stati studiati copolimeri a blocchi semicristallini a base di polietilene (PE) e polipropilene sindiotattico (sPP) (**Capitolo II**), essi sono stati sintetizzati mediante nuovi sistemi catalitici metallorganici basati su complessi non metallocenici di metalli di transizione, con leganti bis(imminofenossidi), che sono in grado di promuovere polimerizzazioni viventi di monomeri 1-olefinici in maniera stereoselettiva e, soprattutto, in grado di produrre copolimeri a blocchi cristallini.¹²³ Questo approccio permette di modulare e controllare la morfologia e la struttura finale dei copolimeri a blocchi in modo più efficiente, rispetto ai sistemi prodotti mediante polimerizzazione anionica e/o radicalica.

Su questi campioni è stato svolto uno studio morfologico delle nanostrutture ottenibili nelle diverse condizioni di cristallizzazione, in particolare è stata praticata la tecnica della cristallizzazione epitassiale, utilizzando opportuni substrati (*para*-terfenile e acido *para*-clorobenzoico), al fine di indurre l'orientamento di nanodomini e creare strutture ordinate su scala nanometrica.

Il fine ultimo del presente studio è quello di valutare il potenziale di questi materiali a base di PE e sPP in applicazioni nel campo delle nanotecnologie, aspetto di grande interesse dato la semplicità di sintesi di questi materiali, la disponibilità e il costo dei monomeri, ed infine, la semplicità con cui si può modulare la morfologia finale della nanostruttura agendo su diversi parametri tra cui, ad esempio, massa molecolare dei blocchi.

Nel **Capitolo III** viene riportato lo studio strutturale e morfologico di copolimeri a blocchi semicristallini a base di poli(L-lattide) (PLLA) e poliossietilene (PEO) ad architettura diversificata.

Sono stati analizzati sia copolimeri a blocchi lineari o sia copolimeri a blocchi ramificati (a stella). Di tali sistemi è stata studiata la morfologia allo stato solido che si sviluppa in seguito alla cristallizzazione e separazione di fase dei due blocchi polimerici.

Gli studi strutturali e morfologici condotti in questo lavoro costituiscono la base per poter scegliere l'architettura molecolare ideale che consente di ottenere la microstruttura allo stato solido desiderata per applicazioni specifiche. In particolare, si è cercato di

ottenere microstrutture lamellari che possono essere ordinate attraverso il controllo della cristallizzazione, utilizzando anche in questo caso la cristallizzazione epitassiale su opportuni supporti in modo da indurre orientamento della fase cristallina e creare strutture ordinate con ordine a lungo raggio.

Pertanto l'obiettivo principale è stato l'ottenimento di nanostrutture ordinate con ordine a lungo raggio su superfici macroscopiche da parte di copolimeri a blocchi costituiti da blocchi idrofobici (PLLA) e idrofilici (PEO), in grado di assicurare la successiva funzionalizzazione di tali superfici, per la futura costruzione di dispositivi da utilizzare per il riconoscimento molecolare.

L'ultimo capitolo del presente lavoro (**Capitolo IV**) è incentrato sullo studio di copolimeri a blocchi amorfi utilizzati come matrici (*host*) per l'inclusione di molecole ospiti (*guest*) al fine di ottenere nanocompositi con proprietà fisiche speciali per applicazioni in microelettronica.

L'idea di impiegare le nanostrutture di copolimeri a blocchi come matrici ordinate per ospitare nanoparticelle attive è stata proposta per la prima volta in questo lavoro di tesi per fabbricare dispositivi elettronici, in particolare memorie non volatili.

In particolare è stato studiato un copolimero di-blocco amorfo poli(stirene)-b-poli(metilmetacrilato) (PS-*b*-PMMA) con una frazione in volume del blocco PS di 28%. Questa composizione assicura che la segregazione di fase tra PS e PMMA produce la formazione di cilindri di PS in una matrice di PMMA.

I cilindri di PS sono stati utilizzati come *hosts* per sequestrare nanoparticelle di oro la cui superficie è stata passivata con molecole di 2-naftalentiolo per rendere le nanoparticelle più affini ai domini di PS.

E' stato messo appunto un semplice metodo che permette di realizzare devices elettronici con funzioni di memoria utilizzando come layer attivo la matrice polimerica nanostrutturata generata dal copolimero a blocchi PS-*b*-PMMA.

Riferimenti bibliografici Capitolo I

1. Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L.; *Polymer* **2003**, *44*, 6725.
2. Krausch, G.; Magerle, R.; *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1579.
3. Hamley, I. W.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1692.
4. Lazzari, M.; Lopez-Quintela, M. A.; *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583.
5. Lu, W.; Sastry, A. M.; *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **2007**, *20*, 421.
6. Hawker, C. J.; Russell, T. P.; *MRS Bull.* 2005, *30*, 952.
7. Li, M. Q.; Coenjarts, C. A.; Ober, C. K.; *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 183.
8. Segalman, R. A.; *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **2005**, *48*, 191,
9. Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Smith, H. I.; Thomas, E. L.; *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2505.
10. Stoykovich, M. P.; Nealey, P. F.; *Mater. Today* **2006**, *9*, 20.
11. Krishnamoorthy, S.; Hinderling, C.; Hcinzelmann, H.; *Mater. Today* **2006**, *9*, 40.
12. Li, M. Q.; Ober, C. K.; *Mater. Today* **2006**, *9*, 30.
13. Fasolka, M. J.; Mayes, A. M.; *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 323.
14. Darling, S. B.; *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1152.
15. Kim, H.C.; Hinsberg, W. D. J.; *Vac. Sci. Technol., A* **2008**, *26*, 1369.
16. Bates F. S.; Fredrickson G. H.; *Phys. Today* **1999**, *52*, 32.
17. Abetz, V.; Simon, P. F.; *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 125.
18. van Zoelen, W.; ten Brinke G.; *Soft Matter* **2009**, *5*, 1568.
19. Bruning, J. H.; *Proc. Soc. Photo-Opt. Eng.* **2007**, 6520, 6520041.
20. F. S. Bates; G. H. Fredrickson; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525. L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
21. S. Fan; T. Kyu; *Macromolecules* **2000**, *33*, 9568.
22. A. K. Khandpur; J S. Farster; F. S. Bates; *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796.
23. Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L.; *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 1331.
24. G. Hild; J. P. Lamps; *Polymer* **1998**, *39*, 2637.
25. A. P. Narrainen; S. Pascual; H. David M.; *J. Polym. Sci. Part A, Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 439

26. *Block Copolymers in Nanoscience*. Massimo Lazzari, Guojun Liu, Sébastien Lecommandoux Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-31309-5
27. A. Keller E.; Pedemonte, F. M. Willmouth, *Nature (London)* **1970**, 225, 538.
28. M. J. Folkes, A. Keller, F. P. Scalisi, *Colloid. Polym. Sci.* **1973**, 251, 1.
29. P. Kofinas, R. E. Cohen, *Macromolecules* **1995**, 28, 3361.
30. P. L. Drzal, J. D. Barnes, P. Kofinas, *Polymer* **2001**, 42, 5633.
31. D. J. Quiram, R. A. Register, G. R. Marchand, D. H. Adamson, *Macromolecules* **1998**, 31, 4891.
32. O. L. J. van Asselen, I. A. van Casteren, J. G. P. Goossens, H. E. H. Meijer, *Macromol. Symp.* **2004**, 205, 85.
33. A. Skoulios, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1977**, 58, 369.
34. G. Hadziioannou, A. Mathis, A. Skoulios, *Colloid. Polym. Sci.* **1979**, 257, 15.
35. G. Hadziioannou, A. Mathis, A. Skoulios, *Colloid. Polym. Sci.* **1979**, 257, 136.
36. F. A. Morrison, H.H. Winter, *Macromolecules* **1989**, 22, 3533.
37. F. A. Morrison, H.H. Winter, W. Gronski, J. D. Barnes, *Macromolecules* **1990**, 23, 7200.
38. U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3319.
39. B. Scott Pinheiro, K. I. Winey, *Macromolecules* **1998**, 31, 4447.
40. H. Leist, D. Maring, T. Thurn-Albrecht, U. Wiesner, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8225.
41. T. J. Hermel, L. F. Wu, S. F. Hahn, T. P. Lodge, F. S. Bates, *Macromolecules* **2002**, 35, 4685.
42. S. Stangler, V. Abetz, *Rheol. Acta* **2003**, 42, 569.
43. L. Wu, T. P. Lodge, F. S. Bates, *Macromolecules* **2004**, 37, 8184.
44. J. M. Sebastian, W.W. Graessley, R.A. Register, *J. Rheol.* **2002**, 46, 863.
45. D. E. Angelescu, J. H. Waller, R.A. Register, P. M. Chaikin, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1878.

46. D. E. Angelescu, J. H. Waller, D.H. Adamson, P. Deshpande, S. Y. Chou, R. A. Register, P. M. Chaikin, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1736.
47. K. F. Luo, Y. L. Yang, *Polymer* **2004**, *45*, 6745.
48. R. J. Albalak, E. L. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1993**, *31*, 37.
49. R. J. Albalak, E. L. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1994**, *32*, 341.
50. C. C. Honeker, E. L. Thomas, R. J. Albalak, D. A. Hajduk, S.M. Gruner, M. C. Capel, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9395.
51. B. J. Dair, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, *Polymer* **2000**, *41*, 6231.
52. M. A. Villar, D. R. Rueda, F. Ania, E. L. Thomas, *Polymer* **2002**, *43*, 5139
53. C. Osuji, P. J. Ferreira, G. Mao, C. K. Ober, J. B. Vander Sande, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9903.
54. N. Tomikawa, Z. B. Lu, T. Itoh, C. T. Imrie, M. Adachi, M. Tokita, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, L711.
55. T. Grigorova, S. Pispas, N. Hadjichristidis, T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7430.
56. T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, *P. Science* **1996**, *273*, 931
57. A. Onuki, J. Fukuda, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8788.
58. T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C.M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 787.
59. T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T. P. Russell, R. Kolb, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8106.
60. S. Elhadj, J.W. Woody, V. S. Niu, R. F. Saraf, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 872.
61. T. Xu, Y. Zhu, S. P. Gido, T. P. Russell, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2625.
62. J. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, R. Kolb, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2538.
63. H. Xiang, Y. Lin, T. P. Russell, R. Kolb, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5358.
64. A. Turturro, E. Gattiglia, P. Vacca, G. T. Viola, *Polymer* **1995**, *21*, 3987.
65. G. Kim, M. Libera, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2569.

66. G. Kim, M. Libera, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2670.
67. S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 226.
68. M. Kimura, M. J. Mister, T. Xu, S.H. Kim, T. P. Russell, *Langmuir* **2003**, *19*, 9910.
69. Z. Lin, D. H. Kim, X. Wu, L. Boosahda, D. Stone, L. LaRose, T. P. Russell, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1373.
70. K. Temple, K. Kulbaba, K. N. Power-Billard, I. Manners, K. A. Leach, T. Xu, T. P. Russell, C. J.
71. T. Hashimoto, J. Bodycomb, Y. Funaki, K. Kimishima, *Macromolecules* **1999**, *32*, 952.
72. T. Hashimoto, J. Bodycomb, Y. Funaki, K. Kimishima, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2075.
73. M. J. Fasolka, A. M. Mayes, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 323.
74. M.W. Matsen, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **1998**, *3*, 40.
75. C. S. Henkee, E. L. Thomas, L. J.Fetters. *J. Mater. Sci.* **1988**, *23*, 1685.
76. G. Coulon, V. R. Deline, T. P. Russell, P. F. Green, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2581.
77. S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, C. F. Majkrzak. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1852.
78. T. P. Russell, G. Coulon, V. R. Deline, D. C. Miller, *Macromolecules* **1989**, *22*, 4600.
79. S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5677.
80. T. P. Russell, A. Menelle, S. H. Anastasiadis, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6269.
81. B. Collin, D. Chatenay, G. Coulon, D. Ausserre, Y. Gallot, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1621.
82. G. Coulon, J. Dailant, B. Collin, J. J. Benattar, Y. Gallot, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1582.
83. A. M. Mayes, T. P. Russell, P. Bassereau, S. M. Baker, G. S. Smith, *Macromolecules* **1994**, *27*, 749.

84. B. L. Carvalho, E. L. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 3321.
85. S. Joly, D. Ausserre, G. Brotons, Y. Gallot, *Eur. Phys. J. E* **2002**, 8, 355.
86. C. De Rosa; C. Park; E. L. Thomas; B. Lotz, *Nature* **2000**, 405, 433
87. E. L. Thomas; C. De Rosa; C. Park; M. Fasolka B.; Lotz; A. M. Mayes; J. Yoon, *US Patent No. 6,893,705* **2005**.
88. Annette Thierry and Bernard Lotz Epitaxial crystallization of polymers: means and issues. In stampa.
89. H. I. Smith, D. C. Flanders, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 32, 349.
90. H. I. Smith, M.W. Geis, C. V. Thompson, H. A. Atwater, *J. Cryst. Growth* **1983**, 63, 527.
91. T. Kobayashi, K. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, 45, 44.
92. D. C. Flanders, D. C. Shaver, H. I. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 32, 597.
93. J. C. Wittmann, P. Smith, *Nature (London)* **1991**, 352, 414.
94. H. Hansma, F. Motamedi, P. Smith, P. Hansma, J. C. Wittmann, *Polymer Commun.* **1992**, 33, 647.
95. P. Dietz, P. K. Hansma, K. J. Ihn, F. Motamedi, P. Smith, *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 1372.
96. Fenwick D.; Ihn K. J.; Motamedi F.; Wittmann J. C.; Smith P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 1151.
97. Fenwick D.; Smith P.; Wittmann J.C.; *J. Mater. Sci.* **1996**, 31, 128.
98. Schiff, H. J.; *Vac. Sci. Technol., B* **2008**, 26, 458.
99. Wua B. Q.; Kumar A. J.; *Vac. Sci. Technol. B* **2007**, 25, 1743.
100. Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H.; *Science* **1997**, 276, 1401.
101. Mansky, P.; Chaikin, P. M.; *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 1987.
102. Park, M.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 257.
103. Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Lammertink, R. G. H.; Vaneso G. J. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1174.

104. Black, C. T.; Ruiz, R.; Breyta, G.; Cheng, J. Y.; Colburn, M. E.; Guarini, K. W.; Kim, H.C.; Zhang Y.; *IBM J. Res. Dev.* **2007**, *51*, 605.
105. Edrington A.C.; Urbas A.M.; DeRege P.; Chen C.X.; Swager T.M.; Hadjichristidis N.; Xenidou M.; Fetters L.J.; Joannopoulos J.D.; Fink Y.; Thomas E.L.; *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 421.
106. Fink Y.; Urbas A.M.; Bawendi B.G.; Joannopoulos J.D.; Thomas E.L.; *J. Lightwave Tech.* **1999**, *17*, 1963.
107. Urbas A.M.; Fink Y.; Thomas E.L.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 4748.
108. Urbas A.M.; Sharp R.; Fink Y.; Thomas E.L.; Xenidou M.; Fetters L.J.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 812.
109. Bockstaller M.R.; Kolb R.; Thomas E.L.; *Adv Mater* **2001**, *13*, 1783
110. Deng, T.; Chen, C.X.; Honeker, C.; Thomas E.L.; *Polymer* **2003**, *44*, 6549
111. Urbas A.M.; Maldovan M.; DeRege P.; Thomas E.L.; *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1850.
112. Maldovan M.; Urbas A.M.; Yufa N.; Carter W.C.; Thomas E.L.; *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165123.
113. Maldovan M.; Bockstaller M.R.; Thomas E.L.; Carter W.C. ;*Appl Phys B* **2003**, *00*, 1.
114. Urbas A.M.; Thomas E.L.; Krieger H.; Fytas G.; Penciu R.S.; Economou L.N.; *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 108302.
115. Osuji C.; Chao C.Y.; Bitai I.; Ober C.K.; Thomas E.L.; *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *2*, 753.
116. Bockstaller M. , Mickiewicz R. A, Thomas E. L.; *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1331.
117. Kim D.H.; Lin Z.Q. ; Kim H.C.; Jeong U. ; Russell T.P.; *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 811
118. Hashimoto T, Tsutsumi K, Funaki Y. *Langmuir* **1997**, *13*, 6869.
119. Apel P.; *Radiat. Meas.* **2001**, *34*, 559
120. Liu G. ; Ding J.; Guo A.; Hertfort M. ; Bazett-Jones D.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 1851.
121. Liu G. ;Ding J. ; *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 69.
122. Liu G. ;Ding J.; Hashimoto T.; Kimishima K.; Winnik F. M.; S. Nigam; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2233.
123. Tian , J.; Hustad, D.; Coates, G.W.; *J. Am Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5134.

CAPITOLO II

Copolimeri a blocchi semicristallini ottenuti da catalisi metallorganica

2.1 Copolimeri a blocchi semicristallini a base di polietilene e polipropilene sindiotattico: aspetti sintetici

Considerando il notevole volume di produzione annuale delle poliolefine, queste possono essere considerate la più importante classe di plastiche commerciali. L'utilizzo diffuso di materiali basati su polietilene (PE) e polipropilene (PP) è legato soprattutto alle loro eccellenti proprietà meccaniche, al basso costo dei monomeri di partenza e la semplicità del processo di produzione e lavorazione.¹ I principali limiti finora riscontrati nella produzione di poliolefine sono essenzialmente derivanti dai limiti delle tecniche di sintesi utilizzate, come la catalisi Ziegler-Natta², quella metallocenica³⁻⁵ o quella anionica.

Il grande potenziale mostrato da copolimeri a blocchi poliolefinici in diverse applicazioni, ha spinto la ricerca verso nuove tecniche di sintesi che superino gli svantaggi dei metodi tradizionali; si considerino ad esempio materiali con un blocco cristallino di PE o PP e un blocco amorfo costituito da un copolimero statistico etilene-propilene (EPR). Essi presentano interessanti proprietà macroscopiche, che possono variare da quelle tipiche di un elastomero a quelle di una plastica, a seconda della frazione in volume del blocco gommoso. Particolarmente interessanti da un punto di vista commerciale sono i copolimeri in cui il blocco cristallino è costituito da polipropilene sindiotattico, data l'elevata temperatura di fusione del blocco di sPP ($T_m > 140^\circ\text{C}$) e la bassa temperatura di transizione vetrosa dei domini EPR ($T_g < -40^\circ\text{C}$).⁶

Uno degli scopi principali della ricerca sulla catalisi omogenea è stato quindi lo sviluppo di metodi di polimerizzazione e sistemi catalitici capaci di inserire consecutivamente monomeri senza reazioni di terminazione. Tali tecniche, conosciute come "polimerizzazione vivente", permettono il controllo preciso dell'architettura molecolare oltre che la formazione di copolimeri a blocchi.

Fino ad ora la preparazione di copolimeri a blocchi semicristallini, contenenti ad esempio blocchi di polietilene, ha comportato un processo sintetico alquanto elaborato e dispendioso, basato sulle classiche procedure di polimerizzazione anionica vivente, ad esempio del butadiene, e successiva idrogenazione selettiva del polibutadiene. L'utilizzo di un processo anionico comporta inoltre l'ottenimento, nel caso di polimeri contenenti centri di stereoisomeria, di sequenze non regolari, con conseguente limitazione nel grado di cristallinità ottenibile.

In letteratura sono riportati diversi esempi di catalizzatori capaci di polimerizzare in maniera “living” le olefine, ma a temperature molto basse. Solo negli ultimi anni sono stati scoperti sistemi catalitici capaci di polimerizzare in maniera vivente α -olefine a temperatura ambiente.⁷

Recentemente, Coates e i suoi collaboratori hanno scoperto una nuova famiglia di catalizzatori non metallocenici a base di complessi ottaedrici di Ti e Zr con leganti bis(imminofenossidi) (figura 2.1) i quali possono promuovere polimerizzazione vivente di propilene producendo polipropilene altamente sindiotattico con alto peso molecolare,⁸ mediante un controllo della stereoregolarità da parte dell'ultima unità monometrica entrata nella catena (chain-end control) e un meccanismo secondario (2,1) di concatenamento del monomero.

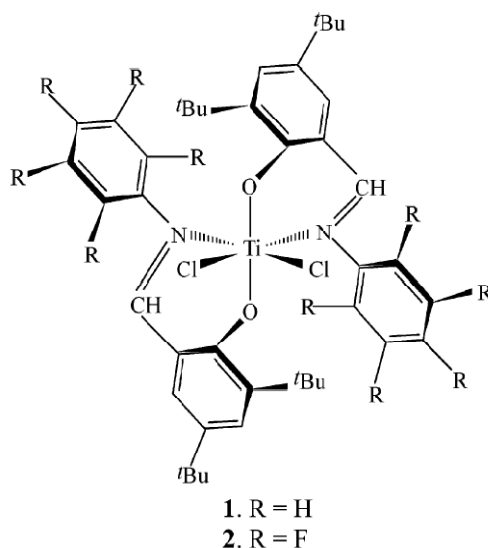


Figura 2.1: Precursore del catalizzatore basati su complessi di Ti con leganti bis(imminofenossidi) per la polimerizzazione vivente del propilene a polipropilene altamente sindiotattico.

Questi catalizzatori producono copolimeri a blocchi a base di propilene ed etilene e sono basati su una categoria di componenti estesamente studiati presso la Mitsui per la polimerizzazione dell'etilene.⁹⁻¹⁴ Vale la pena notare che, mentre i catalizzatori tetraedrici metallocenici con simmetria C_2 , scoperti da Ewen, Brintzinger e Kaminsky¹⁵ producono polimeri isotattici, i catalizzatori ottaedrici non metallocenici con simmetria C_2 (del tipo mostrato in figura 1.9) promuovono la produzione di polipropilene altamente sindiotattico (sPP) ($[rrrr]=0.96$) ed una distribuzione stretta delle masse molecolari ($M_w/M_n \sim 1.1$).^{17,18}

Coates ed i suoi collaboratori hanno suggerito che la selettività deriva da un controllo chain-end potenziato da un meccanismo secondario di concatenamento.⁷ Fujita e i suoi collaboratori hanno recentemente riportato le prove della presenza di gruppi terminali indicativi di un meccanismo di eliminazione successivo ad un evento di inserzione 2,1 del propilene.¹⁶ Inoltre un'analisi dei gruppi terminali ha rivelato che l'inserzione del propilene sull'idruro di titanio durante la fase iniziale del processo di polimerizzazione si verifica attraverso un meccanismo di inserzione primaria (1,2 del monomero). Le inserzioni successive del propene in siti titanio-alchili primari sono regiocasuali, mentre le inserzioni secondarie procedono con alta regio selettività 2,1.¹⁶

A causa dello stereo-controllo chain-end e del meccanismo di inserzione 2,1, il sPP preparato con catalizzatori di titanio a base di fenossimine della figura 1.9 presenta una microstruttura differente da quello preparato con catalizzatori metallocenici a simmetria C_s . Le catene dell'sPP preparato con catalizzatori non metallocenici sono, infatti, caratterizzate da difetti di stereoregolarità rappresentati principalmente da diadi m isolate (...rrrmrrr...), in accordo con il meccanismo di controllo chain-end, mentre i difetti di concatenamento coda-coda sono il risultato dell'occorrenza di difetti nella (2,1)-regiospecificità secondaria. I campioni di sPP preparati con catalizzatori metallocenici a simmetria C_s sono, invece, caratterizzati dalla presenza di stereodifetti rappresentati da triadi isolate mm (...rrrmmrrr...), la cui entità dipende dalla temperatura di polimerizzazione. In tali sistemi, la presenza di difetti rappresentati da diadi isolate m (...rrrmrrr...) risulta dalla mancata inserzione del monomero seguita dalla migrazione della catena (skipped insertion).

È ben noto che la cristallizzazione e le proprietà fisiche del polipropilene isotattico e di quello sindiotattico preparati con catalizzatori metallocenici dipendono dalla microstruttura delle catene polimeriche.¹⁹ Quindi, è previsto che differenti tipi di difetti presenti in catene di sPP preparato con catalizzatori non metallocenici, possono indurre

cristallizzazione e proprietà fisiche alquanto differenti. Inoltre, poiché i campioni di sPP da catalisi non metallocenica sono ottenuti attraverso polimerizzazione vivente dell'olefina, essi sono caratterizzati da una stretta distribuzione delle masse molecolari e da valori controllati del peso molecolare con un conseguente, probabile effetto sulle proprietà elastiche, tipiche del sPP.

Di seguito è riportata la descrizione delle diverse forme cristalline dei due principali costituenti i copolimeri a blocchi studiati nel presente lavoro: polipropilene sindiotattico e polietilene.

2.2 Il polipropilene sindiotattico ed il suo polimorfismo

Il comportamento polimorfo del sPP è noto da diversi anni. I primi studi misero in evidenza l'esistenza di due modificazioni cristalline diverse, una in cui le catene assumono una conformazione elicoidale^{20,21}, l'altra caratterizzata da catene in conformazione *trans* – planare.²² Soltanto più tardi, con l'avvento dei catalizzatori a base di complessi metallocenici, studi strutturali più approfonditi su campioni più stereo e regio regolari portarono alla scoperta di un comportamento polimorfo del sPP ben più complesso.

Le diverse forme cristalline del sPP e le loro caratteristiche strutturali sono riportate di seguito.

• Forma I

E' la forma cristallina più stabile ottenibile nelle più comuni condizioni di cristallizzazione (dal fuso e da soluzione) in polveri e cristalli singoli di campioni di sPP. Tale forma, riscontrata da Lovinger e collaboratori,²³⁻²⁶ in cristalli singoli di sPP, è costituita da catene in conformazione elicoidale a simmetria $s(2/1)2$ impaccettate in una cella ortorombica con assi $a = 14.5 \text{ \AA}$, $b = 11.2 \text{ \AA}$, $c = 7.4 \text{ \AA}$.

Gli assi delle eliche occupano le posizioni $(0, 0, z)$ e $(1/2, 0, z)$ della cella elementare. Si può distinguere, in particolare, una forma I limite ordinata, in cui le eliche destre e sinistre si alternano perfettamente lungo gli assi a e b della cella elementare (figura 2.2 A) (gruppo spaziale $Ibca$ ²³⁻²⁷) e una forma I disordinata in cui le eliche destre e sinistre si distribuiscono in maniera del tutto casuale nei siti del reticolo (gruppo spaziale $Bmcm$).²³⁻²⁸

In figura 2.2 sono riportati il modello di conformazione delle catene e i due modelli d'impacchettamento caratteristici della forma I.

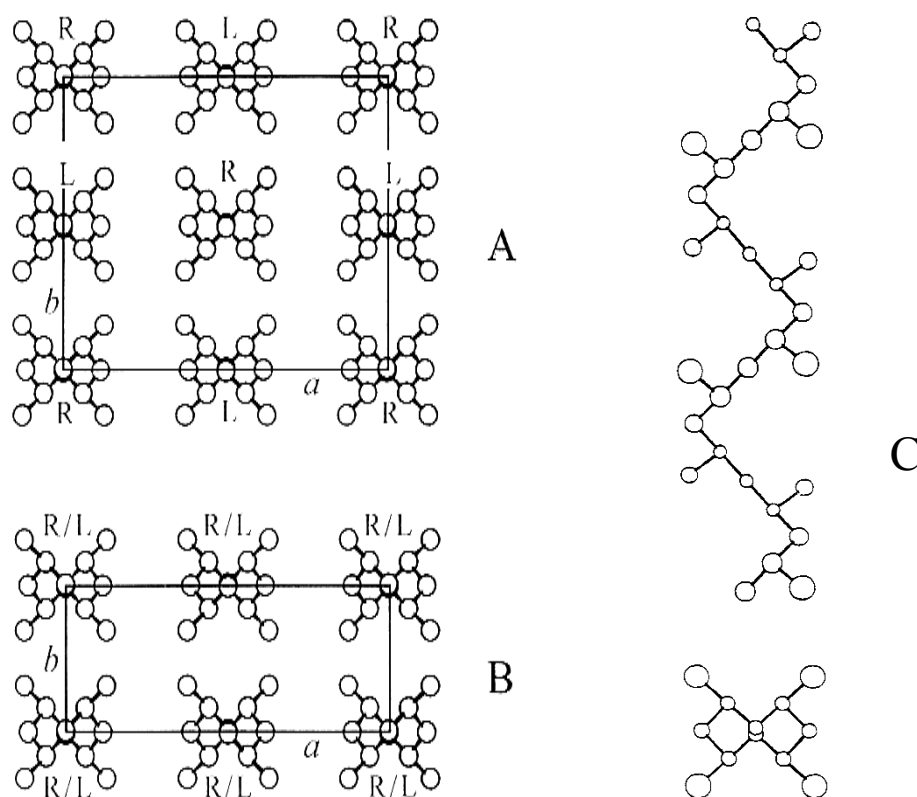


Figura 2.2: Modelli di impacchettamento delle catene nella forma I limite ordinata (A) e disordinata (B) del sPP e rappresentazione di una catena di sPP in conformazione elicoidale a simmetria $s(2/1)2$ caratteristica delle forme I e II (C). Le lettere R e L indicano il senso di spiralizzazione delle eliche.

In studi successivi²⁹, è stato proposto per la forma limite ordinata della forma I del sPP l'impacchettamento delle eliche in una cella monoclinica con assi $a = 14.31 \text{ \AA}$, $b = 11.15 \text{ \AA}$, $c = 7.5 \text{ \AA}$ e $\gamma = 90.3^\circ$, in accordo con il gruppo spaziale $P2_1/a$; in tal caso, le eliche destre e sinistre si alternano lungo gli assi a e b e le posizioni dei loro assi restano le stesse che nel gruppo spaziale $Ibca$. Tuttavia le catene risultano ruotate di circa 5° intorno al proprio asse e la loro posizione parallelamente al proprio asse risulta spostata di $\approx 0,07 c$ rispetto all'assetto delle catene nel gruppo spaziale $Ibca$ (figura 2.3).

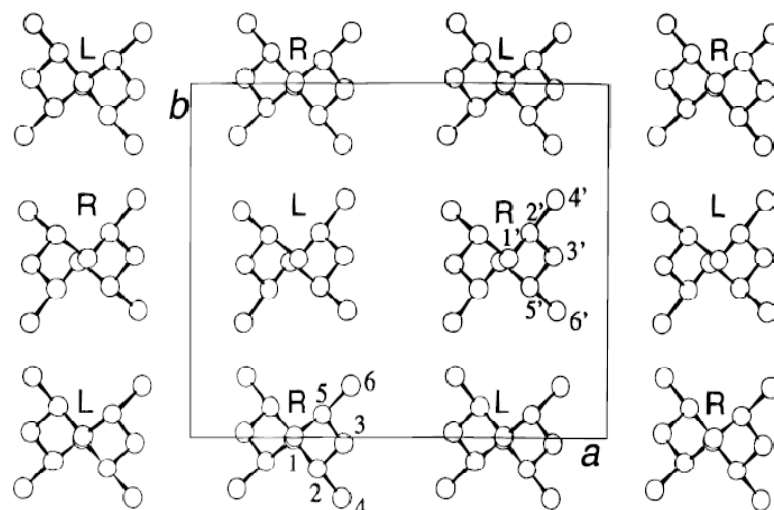


Figura 2.3: Modello di impacchettamento delle catene nella forma I limite ordinata del sPP per il gruppo spaziale $P2_1/a$.

• Forma II

E' la modificazione cristallina del sPP favorita in campioni di sPP caratterizzati da un basso grado di stereoregolarità e stirati a temperatura ambiente.²⁰⁻²²

Con campioni a più elevato grado di stereoregolarità, è possibile ottenere la forma II in seguito al rilassamento di fibre orientate in forma III²⁸⁻³⁰ o per ricottura delle stesse a temperature maggiori di 100°C^{23,30,32}; nel primo caso si ottiene una forma II pura³⁰⁻³⁴, nel secondo una miscela delle forme I e II.^{30, 32}

La forma II del sPP presenta catene in conformazione elicoidale a simmetria $s(2/1)2$ (analoghe a quelle della forma I di figura 2.2 C) impacchettate in una cella ortorombica con assi $a = 14.5 \text{ \AA}$, $b = 5.6 \text{ \AA}$, $c = 7.4 \text{ \AA}$ ²¹. Gli assi delle catene occupano le posizioni $(0, 0, z)$ e $(1/2, 1/2, z)$ della cella elementare. Il gruppo spaziale di simmetria proposto per la forma II è $C222_1$ ²¹, per il quale le eliche sono caratterizzate tutte dalla stessa chiralità.

Il modello d'impacchettamento delle catene di sPP in forma II è riportato nella figura 2.4.

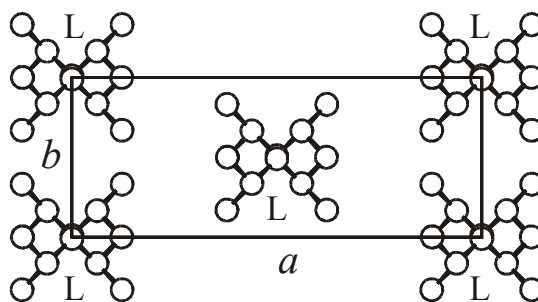


Figura 2.4: Modello di impacchettamento delle catene nella forma II del sPP.

- **Forma III**

E' la modificazione cristallina del sPP ottenuta per stiro a temperatura ambiente di campioni di sPP estrusi o preparati per pressofusione.

La forma III mostra catene in conformazione *trans* – planare impacchettate in una cella ortorombica con assi $a = 5.22 \text{ \AA}$, $b = 11.17 \text{ \AA}$, $c = 5.06 \text{ \AA}$. La simmetria del gruppo spaziale proposto è $P2_1cn$.³⁵

Nella figura 2.5. è riportato il modello di impacchettamento delle catene di sPP in conformazione *trans* – planare nella forma III.

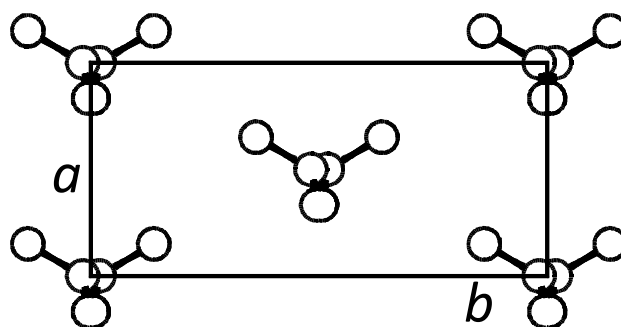


Figura 2.5: Modello d'impacchettamento delle catene nella forma III del sPP. Gruppo spaziale $P2_1cn$.

- **Forma IV**

E' la modificazione cristallina ottenuta quando fibre di sPP in forma III vengono esposte ai vapori di solventi organici come benzene o toluene a meno di 50°C.³⁶ Essa è caratterizzata da una singolare conformazione in cui tratti di catena in conformazione *trans* – planare si alternano a tratti in conformazione elicoidale (conformazione $T_6G_2T_2G_2$, figura 2.6).

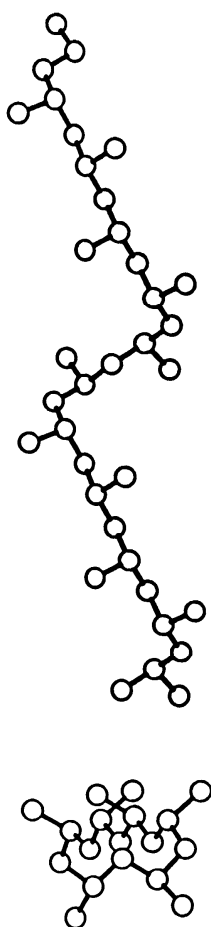


Figura 2.6: Rappresentazione di una catena di polimero sPP in conformazione elicoidale ($T_6G_2T_2G_2$) caratteristica della forma IV

Un primo modello di impacchettamento della forma IV proposto (mostrato nella figura 2.7) presenta catene di sPP impacchettate in una cella elementare triclinica con assi $a = 5.72 \text{ \AA}$, $b = 7.64 \text{ \AA}$, $c = 11.6 \text{ \AA}$, $\alpha = 73.1^\circ$, $\beta = 88.8^\circ$ e $\gamma = 112.0^\circ$ secondo il gruppo spaziale $P1$.³⁶ Un modello proposto successivamente (mostrato nella figura 2.8) prevede

che le catene di sPP si dispongano in una cella elementare monoclinica con assi $a = 14.17$ Å, $b = 5.72$ Å, $c = 11.6$ Å, $\beta = 108.8^\circ$ in accordo con il gruppo spaziale C_2 .³⁷

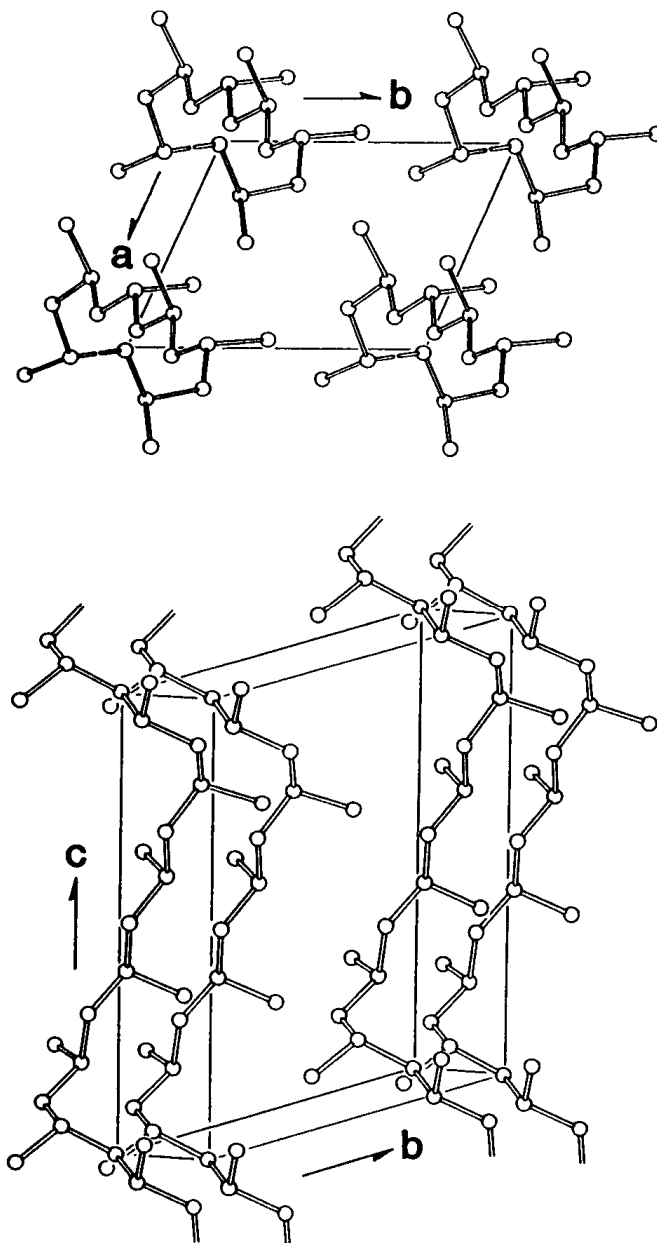


Figura 2.7: Modello di impacchettamento delle catene di sPP in forma IV in una cella elementare triclina.

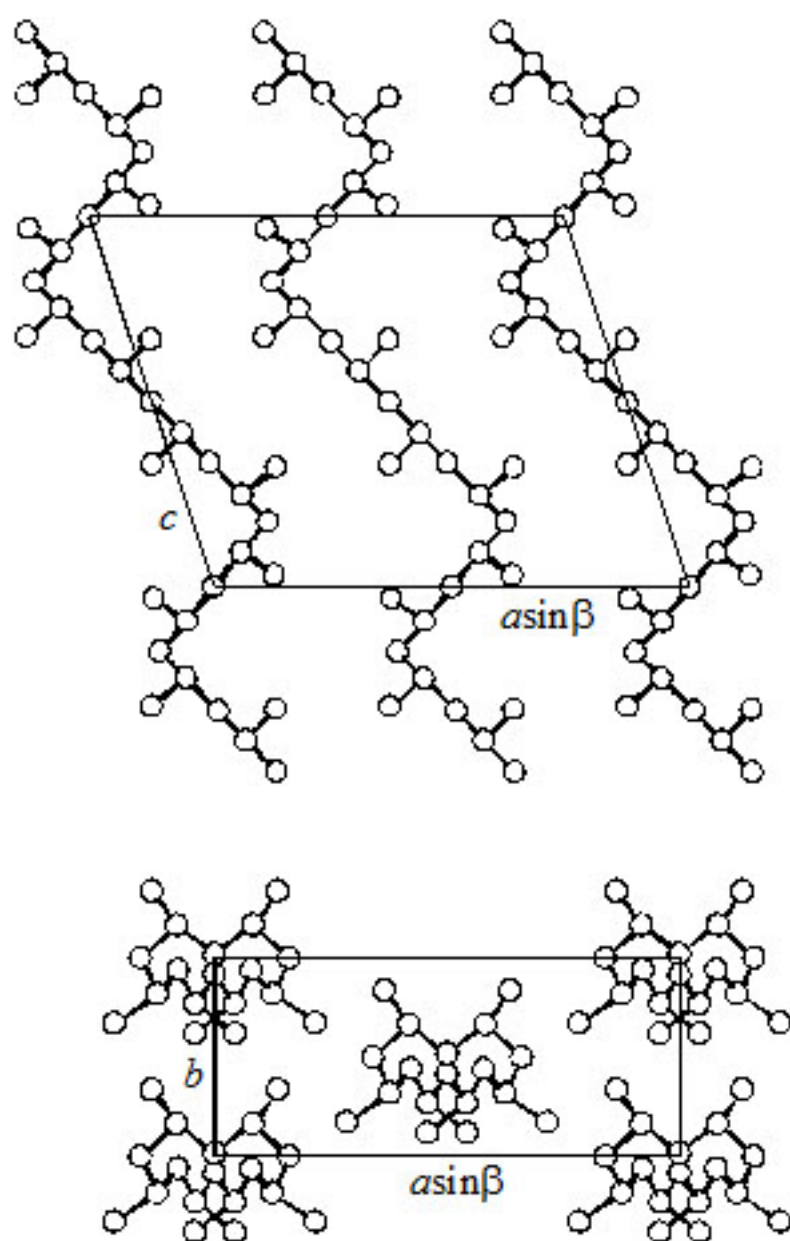


Figura 2.8. Modello di impacchettamento delle catene di sPP in forma IV in una cella elementare monoclinica.

- **Forma mesomorfa**

E' definita mesomorfa la modificazione cristallina di sPP caratterizzata dalla presenza di catene in conformazione *trans* – planare e da un elevato disordine di impacchettamento^{38,39}. È possibile ottenere la forma mesomorfa quando campioni di sPP preparati per pressofusione vengono raffreddati bruscamente a 0°C e lasciati a lungo a tale temperatura; lunghi tempi di permanenza a bassa temperatura, favoriscono, la formazione di lunghi tratti di catena in conformazione *trans* – planare inibendo, così, la cristallizzazione nella più stabile forma I quando i campioni di sPP vengono portati, successivamente, a temperatura ambiente. Il modello di impacchettamento proposto per questa modificazione cristallina prevede la collocazione delle catene in conformazione *trans* – planare in una cella esagonale con assi $a = b = 6.02 \text{ \AA}$, e $c = 5.06 \text{ \AA}$ con elevato grado di disordine sia nell'orientazione relativa che nell'altezza relativa delle catene adiacenti (Figura 2.9).³⁹

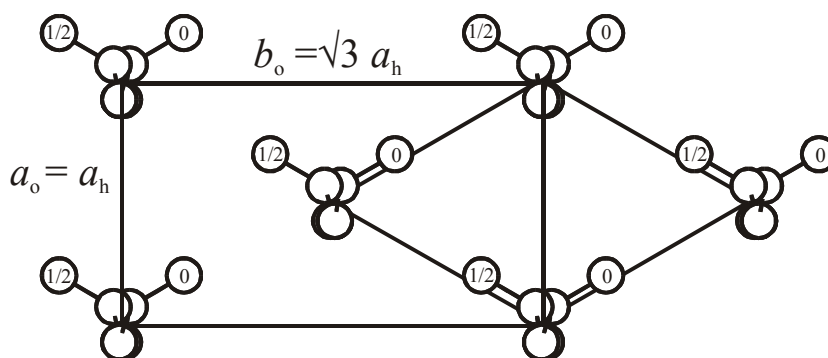


Figura 2.9: Modello di impacchettamento delle catene di sPP proposto per la forma mesomorfa

2.3 Il polietilene e il suo polimorfismo

Per il polietilene, sono note due forme cristalline polimorfe, una forma ortorombica e una monoclina. In entrambe le forme cristalline le catene assumono una conformazione zig-zag planare. La forma ortorombica è quella più stabile e si ottiene per cristallizzazione in condizioni di temperatura e pressione ordinarie. Le catene in conformazione *trans*-planare sono impacchettate in una cella ortorombica con assi $a=7,42 \text{ \AA}$, $b=4,95 \text{ \AA}$ e $c=2,54 \text{ \AA}$ (asse di catena), secondo il gruppo spaziale P_{nam} (D_{2h}^{16}) (Figura 2.10 A).⁴⁰

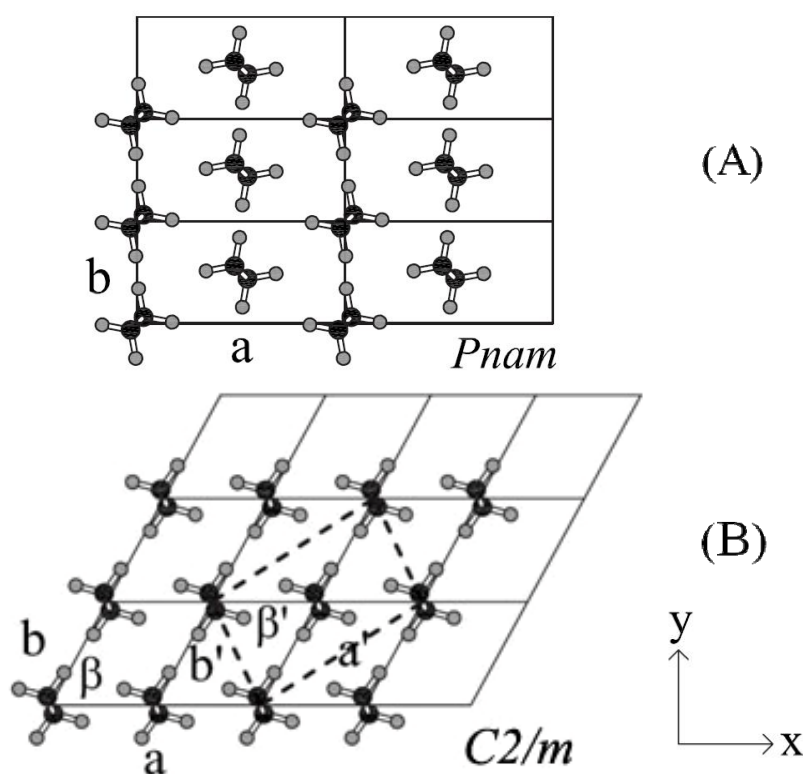


Figura 2.10: Simulazione delle celle unitarie del polietilene cristallino nelle strutture ortorombica (A) e monoclina (B), ottenuta ad elevata pressione.⁴³

La forma monoclina del PE (figura 2.10 B) è invece meno stabile e si ottiene in seguito all'applicazione di uno stress meccanico lungo la direzione ortogonale all'asse di catena di campioni di polietilene cristallizzati nella forma ortorombica^{41,42}, oppure ad elevate pressioni.⁴³ In questo caso le catene in conformazione *trans*-planare si impacchettano in una cella monoclina con parametri $a=8,09 \text{ \AA}$, $b=2,53 \text{ \AA}$ (asse di catena), $c=4,79 \text{ \AA}$ e $\beta=$

107,9°, secondo il gruppo spaziale $C2/m$ (C^3_{2h}).⁴¹⁻⁴³ Se sottoposte a ricottura, a valori della temperatura prossimi a quelli di fusione, la forma monoclina del polietilene si ritrasforma nella più stabile forma ortorombica. La struttura del PE, nella forma stabile ortorombica, rende l'inclusione delle ramificazioni laterali all'interno del cristallo praticamente impossibile ed è per questo che il polietilene a bassa densità è molto meno cristallino del polietilene ad alta densità. Si noti inoltre come l'assenza di difetti configurazionali nella catena lineare del polietilene rende tale polimero di gran lunga più cristallino della maggior parte delle altre poliolefine.

2.4 Materiali

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati un set di campioni costituiti da due blocchi cristallizzabili di polietilene e di polipropilene sindiotattico (sPP-*b*-PE), e un set di campioni di copolimeri contenenti un blocco cristallizzabile di polietilene o polipropilene sindiotattico, legato ad un blocco amorfo costituito da un copolimero statistico etilene-propilene (EPR) (PE-*b*-sPP o sPP-*b*-EPR).

Questi campioni sono stati sintetizzati utilizzando un catalizzatore metallorganico living (procedura sintetica riportata in Appendice A6), costituito da un complesso ottaedrico del titanio con leganti chelanti bis-imminofenossidi, avente simmetria C_2 e attivato con metilallumossano (MAO) (in soluzione toluenica al 10% in peso).

Il complesso precursore catalitico è il bis[*N*-(3-*tert*-butilsalicilidene)-2,3,4,5,6-pentafluoroanilinato]titanio (IV) dicloruro, mostrato in figura 2.11. (Per indicare il catalizzatore impiegato, qui di seguito sarà utilizzata la dicitura abbreviata FI). Nella figura 2.12 viene riportata una rappresentazione schematica della sintesi di questi copolimeri a blocchi.

A differenza dei classici catalizzatori di Ewen⁴⁴, per i quali la sintesi di copolimeri a blocchi non è realizzabile a causa delle reazioni di terminazione e trasferimento di catena, il complesso FI, una volta attivato dal MAO permane “vivente” durante il tempo medio di reazione, permettendo una polimerizzazione “vivente” e quindi la sintesi di copolimeri a blocchi, con una distribuzione stretta delle masse molecolari dei blocchi.⁷

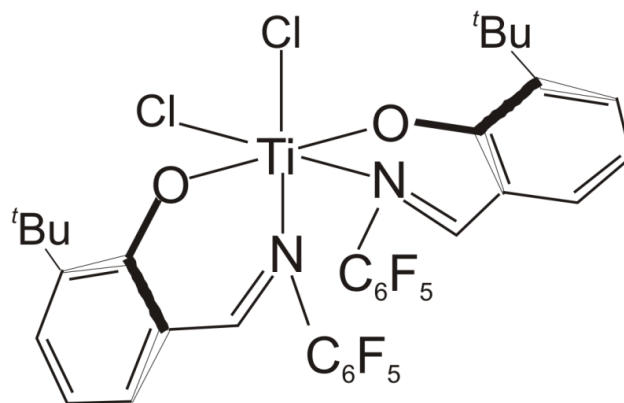


Figura 2.11: Precursore catalitico utilizzato per la sintesi dei copolimeri a blocchi, bis[N-(3-*tert*-butilsalicilidene)-2,3,4,5,6-pentafluoroanilinato] dicloruro di titanio (IV).

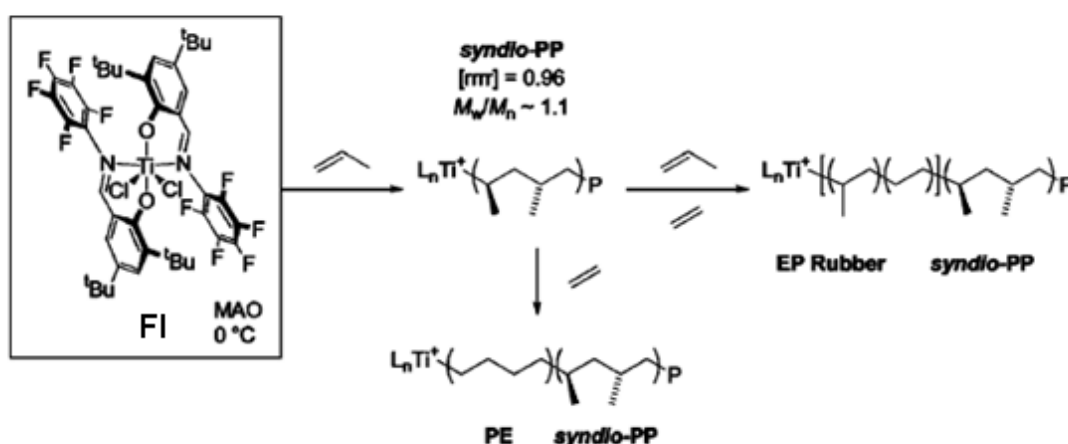


Figura 2.12: Sintesi di copolimeri sPP-b-EPR e di sPP-b-PE con il sistema catalitico FI/MAO.

Nella tabella 2.1 sono riassunte le condizioni di polimerizzazione e alcune caratteristiche dei diversi copolimeri a blocchi PE-b-sPP, PE-b-EPR e sPP-*b*-EPR studiati.

Le composizioni sono state determinate dall'analisi degli spettri ^{13}C NMR sfruttando la risonanza del metilene e del metino, come suggerito da Ray, Johnson e Knox.⁴⁵ Gli spettri sono stati registrati in soluzione di tetracloroetano deuterato a 120°C mediante lo spettrometro Varian VXR200 operante a 50.3 MHz.

Gli spettri ^{13}C NMR dei campioni analizzati sono riportati in appendice A11.

Tabella 2.1 Tempo di reazione, temperatura di reazione, temperatura di prima fusione (T_m), massa molecolare media numerica (M_n), indice di polidispersione delle masse molecolari (M_w/M_n), concentrazione di unità etileniche [E] nel copolimero e frazione in volume del blocco PE e/o sPP (f_{PE} e f_{sPP} rispettivamente) dei diversi copolimeri a blocchi e degli omopolimeri PE e sPP, sintetizzati con il sistema catalitico FI/MAO. In tabella sono riportati anche i tempi di reazione adoperati per la sintesi dei vari blocchi.

Campione	Tempo di reazione (h)	Temperatura di reazione (°C)	Monomero	$T_m^{(b)}$ (I) (°C)	$M_n^{(c)}$ (kDa)	M_w/M_n	f_{PE} (% Vol/Vol)	f_{sPP} (% Vol/Vol)	[E] (mol/mol)
sPP ₁ ^(a)	2.5	10	P	144	21	1.2	0	100	0
sPP ₂	2,5	0	P	145	16	1,3	0	100	0
PE	0.17	5	E	135.9	8	1.2	100	0	100
PE- <i>b</i> -sPP-2	0,17(PE) 4,5(sPP)	5 (PE)-0 (sPP)	E-P	136.2	20	1.2	49 ^(d)	52	59
PE- <i>b</i> -sPP-5	0,17(PE) 6(sPP)	5 (PE)-0 (sPP)	E-P	123.7-136.3	22	1.2	18 ^(d)	82	18
PE- <i>b</i> -sPP-6	0,25(PE) 6(sPP)	5 (PE)-0 (sPP)	E-P	128.1	64	1.2	27 ^(d)	73	36
PE- <i>b</i> -EPR-4	0,17(PE) 1,83(EPR)	5 (PE)-10 (EPR)	E-(P,E)	126.7	44	1.3	16 ^(e)	/	60
PE- <i>b</i> -EPR-5	0,17(PE) 1(EPR)	5 (PE)-10 (EPR)	E-(P,E)	127.9	23	1.2	31 ^(e)	/	71
PE- <i>b</i> -EPR-6	0,17(PE) 4(EPR)	5 (PE)-10 (EPR)	E-(P,E)	134.2	88	1.4	8 ^(e)	/	44
sPP- <i>b</i> -EPR-1	2,5(sPP) 1(EPR)	10	P-(P,E)	129	60	1.2	/	33 ^(e)	38
sPP- <i>b</i> -EPR-2	3(sPP) 2(EPR)	10	P-(P,E)	129.7	215	1.2	/	9 ^(e)	35
sPP- <i>b</i> -EPR-3	2,5(sPP) 4(EPR)	10	P-(P,E)	131.9	102	1.4	/	19 ^(e)	38

(a) $[rrrr] = 0.91$

(b) Temperatura di I fusione del campione così come ottenuto da sintesi determinata mediante analisi calorimetrica DSC operando a velocità di scansione 10°C/min

(c) Ottenute da analisi GPC

(d) Valutate da analisi ¹³C NMR

(e) Valutate assumendo che la massa molecolare del blocco PE per i copolimeri PE-*b*-EPR e del blocco sPP per i copolimeri sPP-*b*-EPR abbiano un valore fissato e pari rispettivamente a 8100 g/mol e 20600 g/mol; le densità utilizzate sono 0,997 g/cm³ per il PE, 0,9 g/cm³ per il sPP e 0,855 g/cm³ per l'EPR

Le masse molecolari sono state ricavate da analisi GPC utilizzando un apparato Alliance GPC 2000, operando in *o*-diclorobenzene a 135°C.

In tutti i casi si osserva che l'indice di polidispersione delle masse molecolari M_w/M_n è compreso tra 1,1 e 1,4 in accordo con il carattere "living" del sistema catalitico utilizzato per la sintesi di tali sistemi.

Dai dati riportati in tabella 2.1 si nota che vi è una prima terna di copolimeri a blocchi caratterizzati da blocchi entrambi cristallizzabili, PE-*b*-sPP, la cui frazione in volume del blocco PE varia dal 49% per il campione PE-*b*-sPP-2, al 18% per il campione PE-*b*-sPP-5. La massa molecolare media numerica è circa identiche per i campioni PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE}=49\%$) e PE-*b*-sPP-5 ($f_{PE}=18\%$), $M_n \approx 20000$ g/mol, mentre è nettamente maggiore nel caso del campione PE-*b*-sPP-6 ($f_{PE}=27\%$), $M_n \approx 64000$ g/mol.

Utilizzando le masse molecolari medie numeriche valutate dall'analisi GPC e le frazioni ponderali dei blocchi PE e sPP ricavate dall'analisi ^{13}C -NMR, è possibile calcolare le masse molecolari dei due blocchi, riportate in tabella 2.2.

Si nota che nonostante le condizioni di polimerizzazione per la sintesi dei blocchi PE sono state mantenute costanti per i due campioni con frazione in volume di PE pari a 49% e 18%, e analoghe a quelle utilizzate per l'ottenimento del PE omopolimero, in termini di tempo di reazione, temperatura di polimerizzazione e concentrazione dei reagenti, catalizzatore e co-catalizzatore, la massa molecolare del blocco PE $M_n(\text{PE})$ nei copolimeri si discosta notevolmente da quella del PE omopolimero ($M_n = 8100$ g/mol). In particolare la massa molecolare del blocco PE è circa identica a quella dell'omopolimero PE per il copolimero PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE}=49\%$) ed è circa la metà per il copolimero PE-*b*-sPP-5 ($f_{PE}=18\%$). Questo può essere giustificato considerando che il sistema catalitico utilizzato, a base del complesso metallorganico di figura 2.11, presenta una velocità di polimerizzazione per l'etilene molto elevata. Ne deriva che uno scarto di pochi minuti, e/o fluttuazioni della concentrazione di etilene nell'ambiente di reazione, da una polimerizzazione all'altra produce grosse variazioni di masse molecolari. Per il campione PE-*b*-sPP-6 ($f_{PE}=27\%$) invece il tempo di reazione utilizzato per la sintesi del blocco PE è stato 1,5 volte maggiore di quello utilizzato negli altri casi, quindi il fatto che esso presenti una massa molecolare circa il doppio rispetto a quella dell'omopolimero è in linea con quello che ci si aspetta.

Tabella 2.2 Masse molecolari medie numeriche dei blocchi PE e sPP nei copolimeri PE-*b*-sPP di tabella 2.1

campioni	f_{PE} (%)	f_{sPP} (%)	Mn(PE) (kDa)	Mn(sPP) (kDa)	w_{PE} (%)	w_{sPP} (%)
PE- <i>b</i> -sPP-2	49	51	9,7	10,5	49	51
PE- <i>b</i> -sPP-5	18	82	4,4	17,6	16	84
PE- <i>b</i> -sPP-6	27	73	18,6	45,4	27	73

Nonostante queste premesse, è stato possibile sintetizzare una seconda terna di copolimeri costituiti da un blocco PE legato covalentemente ad un blocco EPR, operando un controllo molto più accurato delle condizioni di polimerizzazione per il blocco PE. Si può assumere dunque che per i copolimeri PE-*b*-EPR la massa molecolare del blocco PE è circa identica e pari a 8100 g/mol, come nel caso dell'omopolimero. I copolimeri PE-*b*-EPR presentano masse molecolari variabili nell'intervallo 20000-90000 g/mol, quasi esclusivamente dovute alla lunghezza del blocco EPR, e una frazione in volume del blocco PE variabile nell'intervallo 8-31%.

La terza terna di campioni è costituita da un blocco sPP legato covalentemente ad un blocco EPR. Nel caso del blocco sPP è più facile regolare le condizioni di polimerizzazione in modo da ottenere masse molecolari e gradi di stereoregolarità riproducibili, entro l'errore sperimentale, per campioni sintetizzati indipendentemente. In particolare le condizioni di sintesi adoperate per l'ottenimento del blocco sPP nei copolimeri sPP-*b*-EPR-1 e sPP-*b*-EPR-3 sono state identiche a quelle adoperate per l'ottenimento del campione sPP di tabella 2.1, di massa molecolare $M_n=20600$ g/mol e concentrazione di pentadi $[rrrr]=0,91$. Assumiamo che la massa molecolare dei blocchi sPP nei copolimeri sPP-*b*-EPR è identica in tutti i casi e pari a 20600 g/mol. Anche in questo caso i tre copolimeri differiscono per la lunghezza dei blocchi EPR. In particolare le masse molecolari di tali copolimeri variano nel range 60000-220000 g/mol, mentre la frazione in volume del blocco sPP varia nel range 9-33%. La frazione in volume valutata per il copolimero sPP-*b*-EPR-2 rappresenta un valore limite inferiore dato il maggiore tempo di polimerizzazione utilizzato rispetto all'omopolimero. Anche se il valore reale della frazione in volume del campione sPP-*b*-EPR-2 è maggiore di quello valutato, non ce lo aspettiamo molto differente, dato che il sistema catalitico

utilizzato presenta una bassa velocità di polimerizzazione verso il propilene, e dato che il tempo di polimerizzazione non differisce di molto da quello dell'omopolimero.

Questi campioni sono stati caratterizzati mediante analisi termica, strutturale e morfologica.

2.5 Copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP

2.5.1 Analisi termica

Nelle figure 2.13-2.15 sono riportati i termogrammi DSC (metodologia riportata in appendice A1) dei campioni non trattati dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP. Per ciascun campione sono stati registrati termogrammi relativi alla prima fusione del campione (curve a), e le successive fasi di raffreddamento (cristallizzazione, curva b) e seconda fusione (curva c).

Le temperature di prima e seconda fusione e quella di cristallizzazione dei diversi campioni ricavate dai termogrammi DSC sono riassunte in tabella 2.3.

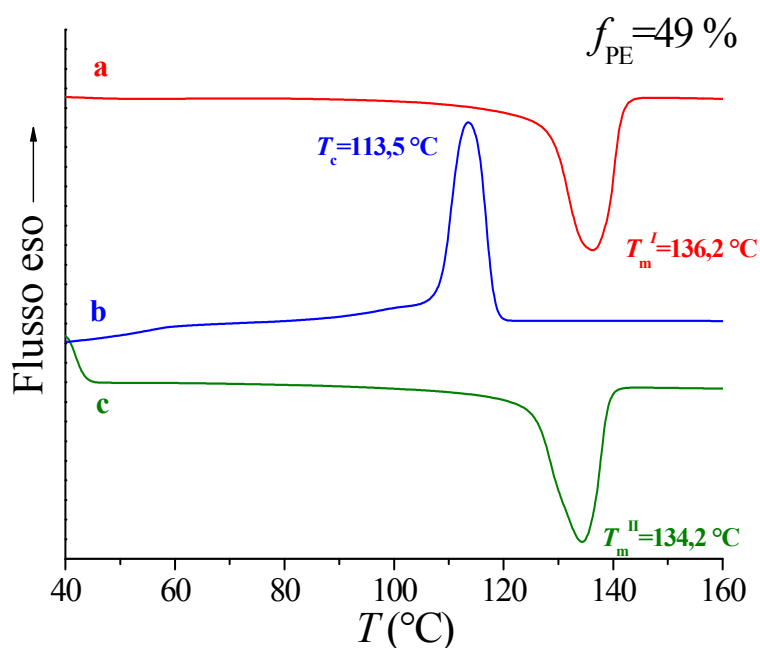


Figura 2.13: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi PE-*b*-sPP-2 tal quale, registrati alla velocità di scansione di 10°/min. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione.

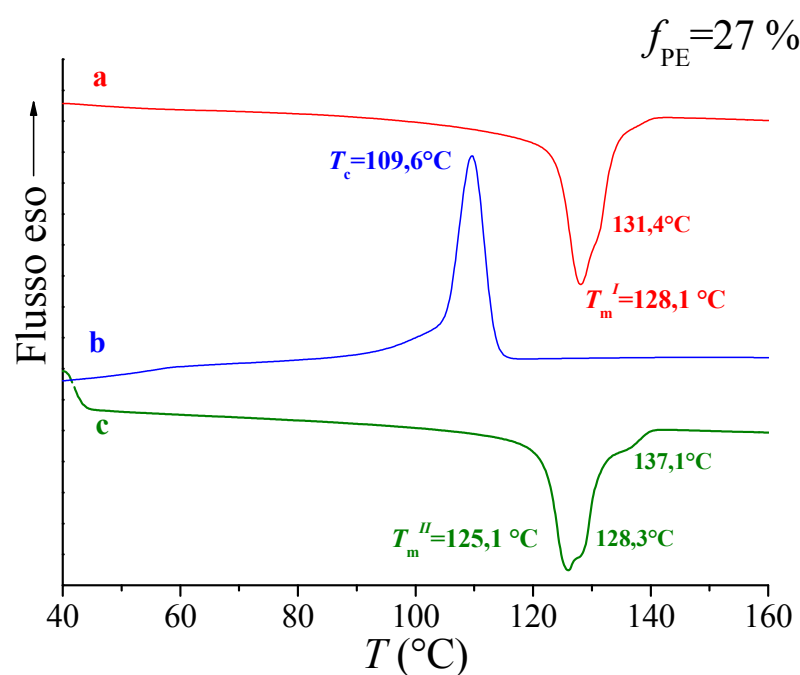


Figura 2.14: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi PE-*b*-sPP-6 tal quale, registrati alla velocità di scansione di 10°/min. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione

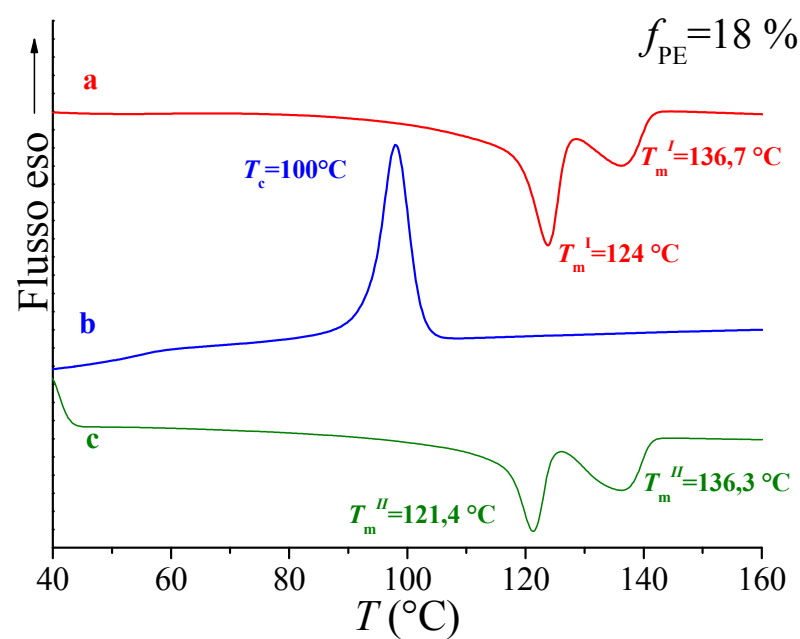


Figura 2.15: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi PE-*b*-sPP-5 tal quale, registrati alla velocità di scansione di 10°/min. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione.

Tabella 2.3 Frazione in volume di polietilene, temperatura di prima fusione T_m^I , temperatura di seconda fusione T_m^{II} e temperatura di cristallizzazione T_c dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP

Campione	f_{PE} (%)	T_m^I (°C)	T_m^{II} (°C)	T_c (°C)
PE- <i>b</i> -sPP-2	49	136,2	134,2	113,5
PE- <i>b</i> -sPP-6	27	128,1;131,4	125,1;128,3	109,6
PE- <i>b</i> -sPP-5	18	124;136,7	121,4;136,3	100,0

Tutti i termogrammi DSC presentano un unico picco esotermico durante il raffreddamento, i due blocchi quindi cristallizzano simultaneamente per qualsiasi frazione in volume. Per quanto riguarda invece la fusione si osserva dai termogrammi DSC che i copolimeri a blocchi aventi frazione in volume di polietilene maggiore presentano una fusione simultanea o vicina dei due blocchi, mentre per il campione PE-*b*-sPP-5, per il quale $f_{PE}=18\%$, si notano due picchi endotermici, comunque ancora vicini, durante il riscaldamento. Il picco endotermico che compare a temperatura più bassa (124-128°C) può essere associato alla fusione del blocco polietilenico, mentre quello che si presenta a temperature più alte (>130°C) può essere associato alla fusione del blocco di polipropilene sindiotattico; questa ipotesi risulta confermata dai profili di diffrazione dei raggi X registrati a diverse temperature riportati successivamente.

Nella figura 2.16 sono riportate le temperature di fusione e cristallizzazione dei diversi copolimeri a blocchi, in funzione della percentuale in volume di PE, f_{PE} . É possibile osservare che la temperatura di cristallizzazione aumenta all'aumentare di f_{PE} (figura 2.16 B). Per quanto riguarda la temperatura di fusione, quella del blocco polietilenico aumenta all'aumentare della percentuale in volume di PE, mentre quella del blocco sPP prima diminuisce e poi aumenta (figura 2.16 A).

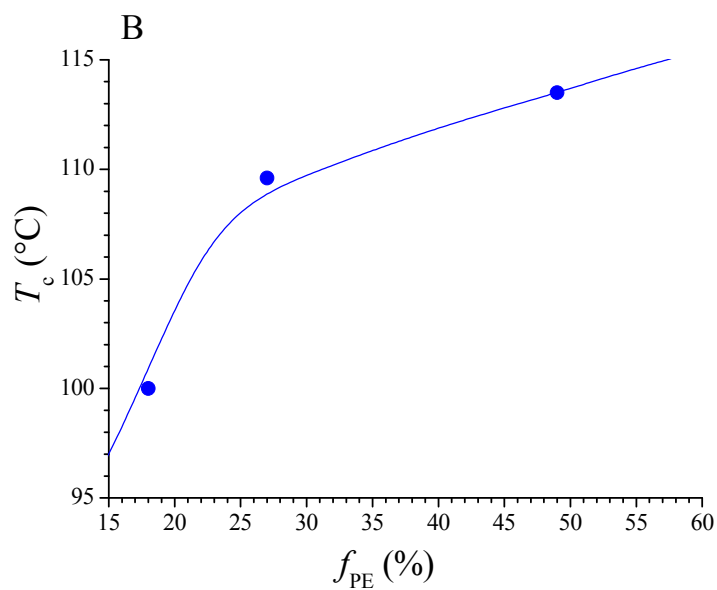
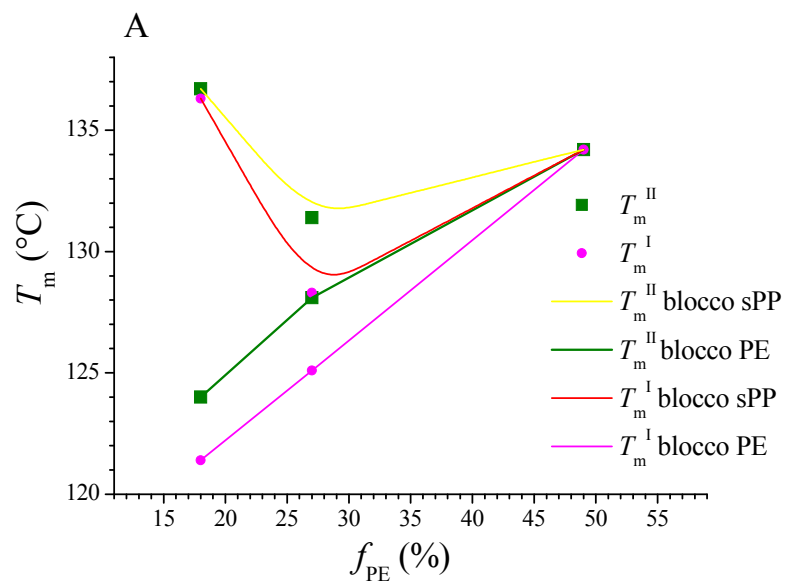


Figura 2.16: A) Temperature di prima e seconda fusione dei copolimeri PE-*b*-sPP in funzione della percentuale in volume di PE. B) Temperatura di cristallizzazione dei copolimeri PE-*b*-sPP in funzione della percentuale in volume di PE.

2.5.2 Analisi strutturale: Profili di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXS)

Nelle figure 2.17 - 2.18 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (metodologia riportata in appendice A2) dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP registrati per i campioni tal quali e per i film ottenuti per pressofusione.

Tutti i campioni PE-*b*-sPP presentano due picchi di diffrazione di elevata intensità a $2\theta \approx 21^\circ$ e $2\theta \approx 24^\circ$ corrispondenti ai riflessi $(110)_{PE}$ e $(200)_{PE}$ della forma ortorombica del PE. Si osservano inoltre in tutti i profili tre picchi di diffrazione a $2\theta \approx 12^\circ$, $2\theta \approx 16^\circ$ e $2\theta \approx 20^\circ$ la cui intensità aumenta all'aumentare della frazione in volume del blocco di polipropilene sindiotattico. Questi tre picchi, infatti, corrispondono rispettivamente ai riflessi $(200)_{sPPI}$, $(020)_{sPPI}$ e $(121)_{sPPI}$ relativi alla forma I del sPP con catene in conformazione elicoidale. Il blocco costituito da polipropilene sindiotattico cristallizza quindi nella forma I.

La differenza più eclatante tra profili di diffrazione dei raggi X dei copolimeri tal quale (figura 2.17) e di quelli ottenuti per cristallizzazione dal fuso (figura 2.18) consiste nel fatto che i vari riflessi appaiono più stretti per i film pressofusi (figura 2.18). Ciò indica che i cristalli che si ottengono dal fuso sono caratterizzati da dimensioni maggiori di quelli presenti nei campioni tal quale.

In tabella 2.4 sono riportati i gradi di cristallinità valutati dai profili di diffrazione dei diversi campioni, sia per i campioni tal quale, x_c , sia per i film pressofusi, x_c^* . In tutti i casi i gradi di cristallinità dei film pressofusi risultano maggiori di quelli dei campioni tal quale.

Nel tentativo di studiare separatamente i fenomeni di fusione e di cristallizzazione dei due blocchi costituenti i copolimeri, sono stati registrati per ogni campione i profili di diffrazione a diverse temperature.

Tabella 2.4 Frazione in volume di polietilene, indice di cristallinità dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP sia per i campioni tal quale, x_c , che per i film pressofusi, x_c^* .

Campione	f_{PE} (%)	x_c^* (%)	x_c (%)
PE- <i>b</i> -sPP-2	49	49,3	52,1
PE- <i>b</i> -sPP-6	27	41,2	44,7
PE- <i>b</i> -sPP-5	18	25,8	38,4

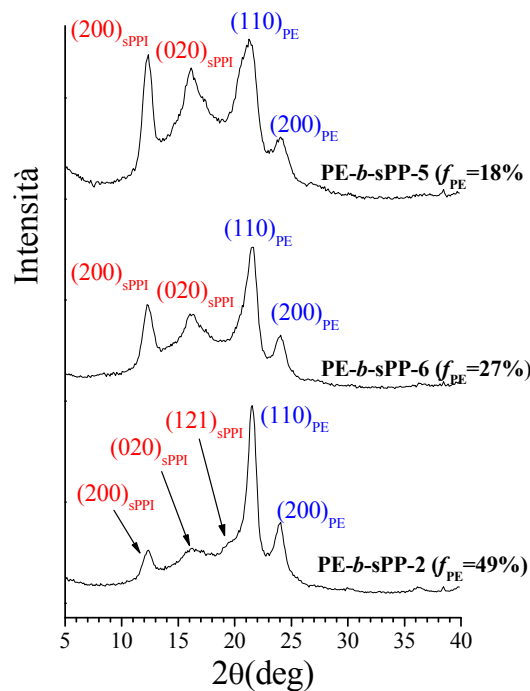


Figura 2.17: Profili di diffrazione dei raggi X dei campioni PE-*b*-sPP. I riflessi $(200)_{\text{sPPI}}$, $(020)_{\text{sPPI}}$ e $(121)_{\text{sPPI}}$ (a $2\theta = 12, 16, 20^\circ$, rispettivamente) della forma I del sPP sono indicati in rosso. I riflessi $(110)_{\text{PE}}$ e $(200)_{\text{PE}}$ della forma ortorombica del PE a $2\theta = 21$ e 24° sono indicati in blu.

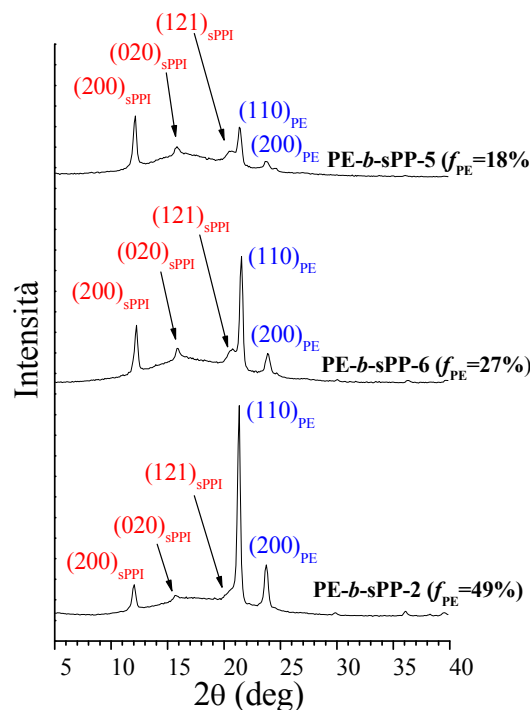


Figura 2.18: Profili di diffrazione dei raggi X dei campioni PE-*b*-sPP pressofusi. I riflessi $(200)_{\text{sPPI}}$, $(020)_{\text{sPPI}}$ e $(121)_{\text{sPPI}}$ (a $2\theta = 12, 16, 20^\circ$, rispettivamente) della forma I del sPP sono indicati in rosso. I riflessi $(110)_{\text{PE}}$ e $(200)_{\text{PE}}$ della forma ortorombica del PE a $2\theta = 21$ e 24° sono indicati in blu.

Nelle figure 2.19 - 2.21 sono riportati i profili di diffrazione dei copolimeri PE-*b*-sPP registrati a diverse temperature. Per ogni profilo viene inoltre indicato il grado di cristallinità. Tale analisi è stata condotta a partire dai campioni tal quale. Ogni campione è stato inizialmente riscaldato fino a oltrepassare la temperatura di prima fusione ricavata dall'analisi calorimetrica, registrando profili di diffrazione a temperature scelte sulla base dei termogrammi DSC riportati precedentemente ed a intervalli di temperatura di circa 5°C . Sono stati inoltre seguiti il processo di raffreddamento dal fuso e di seconda fusione registrando i profili di diffrazione circa con gli stessi intervalli di temperatura.

Nei profili di diffrazione di raggi X delle figure 2.19 - 2.21 si può notare un lieve spostamento della posizione dei picchi di diffrazione a valori di 2θ più bassi all'aumentare della temperatura, soprattutto per i riflessi relativi ai cristalli di PE, che riflette l'espansione termica degli assi delle celle elementari. Si verifica un netto miglioramento della qualità dei cristalli all'aumentare della temperatura per effetto della cristallizzazione dal fuso, come evidenziato dal fatto che i vari riflessi diventano più stretti, il che produce una migliore risoluzione dei picchi rispetto ai campioni tal quale (figura 2.19 - 2.21 A) specialmente per il campione PE-*b*-sPP-5 con $f_{PE}=18\%$ (figura 2.21).

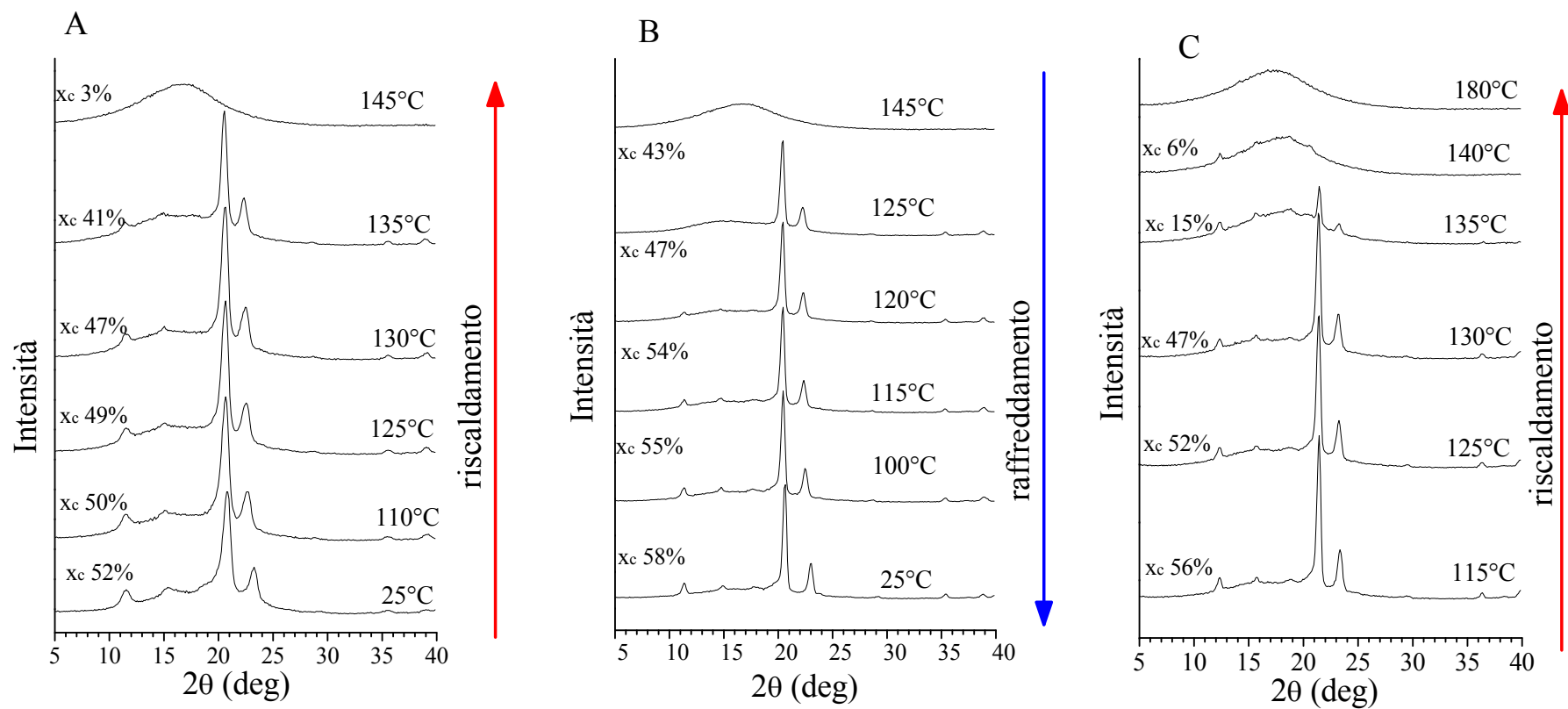


Figura 2.19: Profili di diffrazione dei raggi X del campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ registrati a diverse temperature. (A) primo riscaldamento, (B) raffreddamento, (C) secondo riscaldamento.

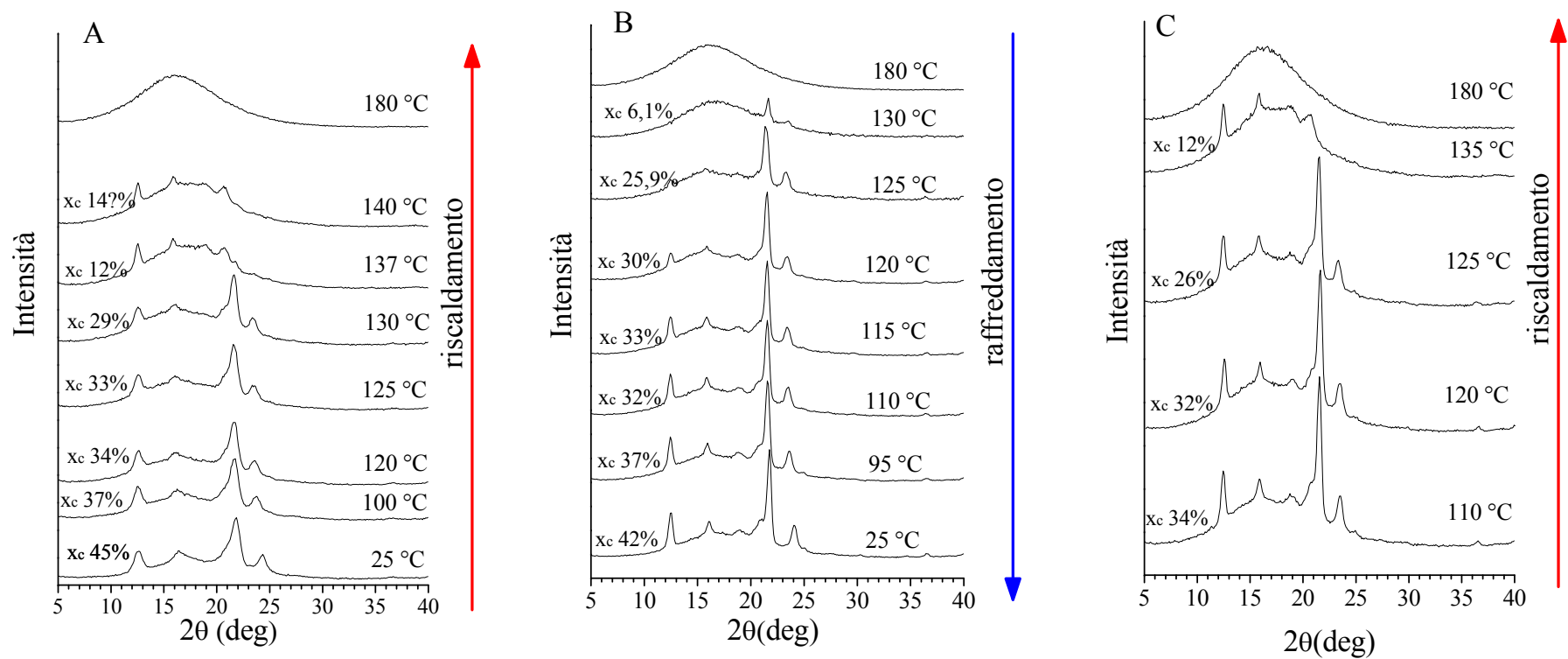


Figura 2.20: Profili di diffrazione dei raggi X del campione PE-*b*-sPP-6 con $f_{PE}=27\%$ registrati a diverse temperature. (A) primo riscaldamento, (B) raffreddamento, (C) secondo riscaldamento

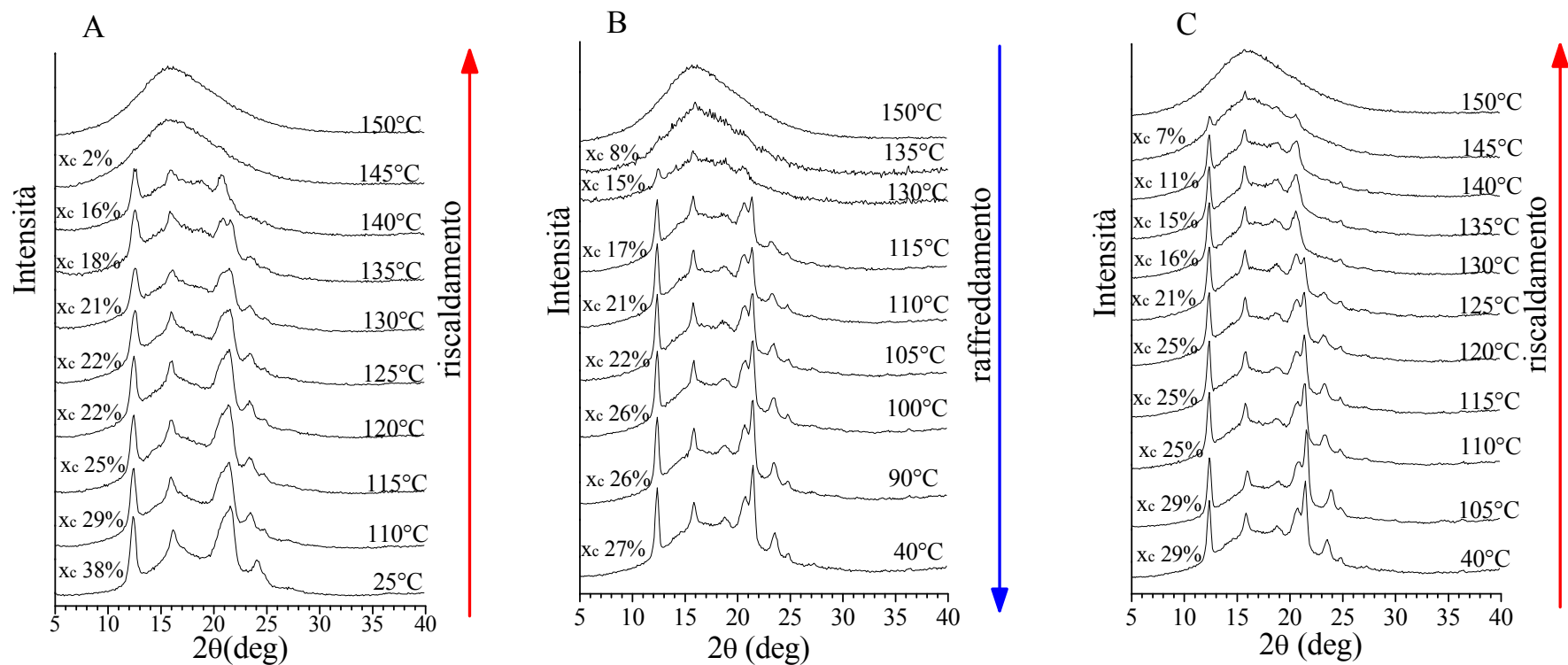


Figura 2.21: Profili di diffrazione dei raggi X del campione PE-*b*-sPP-5 con $f_{PE}=18\%$ registrati a diverse temperature. (A) primo riscaldamento, (B) raffreddamento, (C) secondo riscaldamento

Dai profili di diffrazione registrati a diverse temperature è possibile meglio risolvere il processo di fusione e cristallizzazione dei due blocchi. In particolare si osserva che per tutti i campioni non si riesce a risolvere bene il processo di fusione dei due blocchi durante la prima fusione. Durante la seconda fusione, invece, si nota che il blocco etilenico fonde prima. L'intensità dei picchi di diffrazione associati al PE, infatti, diminuisce rapidamente all'aumentare della temperatura, mentre l'intensità dei picchi di diffrazione associati al sPP rimane circa costante fino a temperature intorno ai 140 °C, per poi abbassarsi in seguito a fusione. Per tali campioni si osserva infine che nel processo di cristallizzazione dal fuso il blocco PE cristallizza prima del blocco sPP. Per quanto riguarda il campione PE-*b*-sPP-5 con $f_{PE}=18\%$ (figura 2.21), non si riesce a risolvere bene il processo di cristallizzazione e fusione dei due blocchi, in quanto la frazione in volume del blocco sPP è nettamente maggiore di quella del blocco PE e dai dati di figura 2.21 B sembra che i due blocchi cristallizzino simultaneamente. Nelle figure 2.22 - 2.24 sono riportati i gradi di cristallinità, valutati dai profili di diffrazione dei raggi X presentati in figura 2.19 - 2.21, in funzione della temperatura. Il grado di cristallinità diminuisce all'aumentare della temperatura per tutti i campioni studiati.

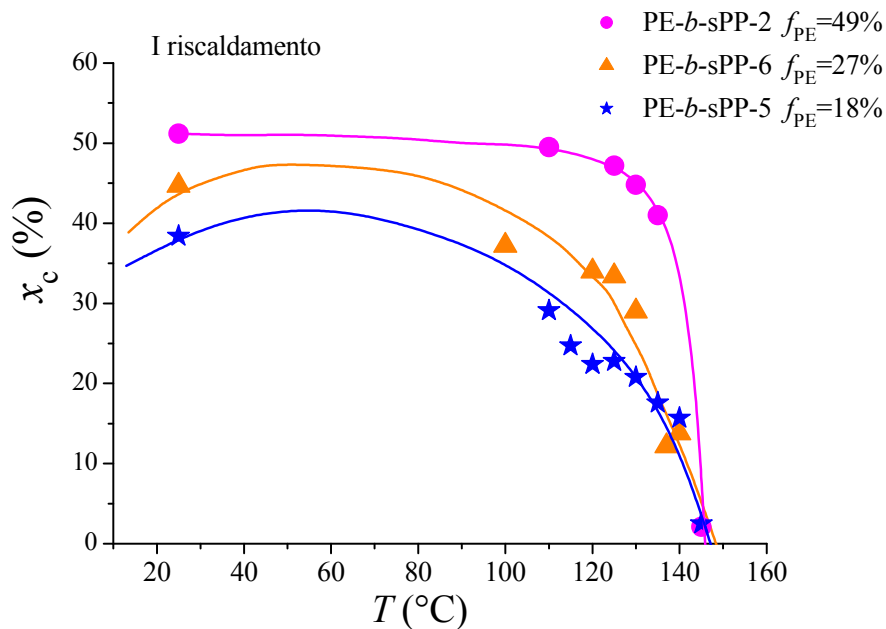


Figura 2.22: Grado di cristallinità dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP in funzione della temperatura valutati dai profili di diffrazione dei raggi X relativi al primo riscaldamento riportati nelle figure 2.19 - 2.21.

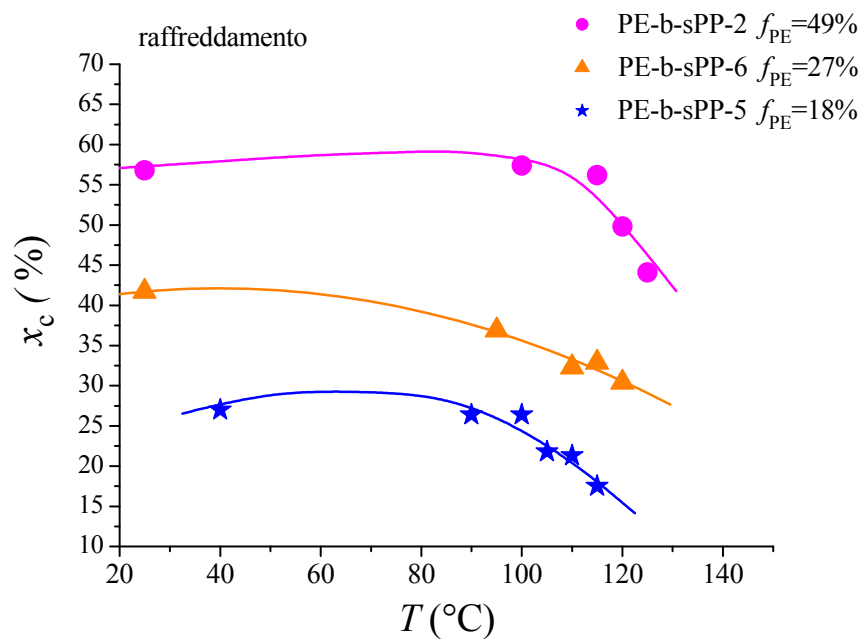


Figura 2.23: Indici di cristallinità dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP in funzione della temperatura valutati dai profili di diffrazione dei raggi X relativi al raffreddamento riportati nelle figure 2.19 - 2.21.

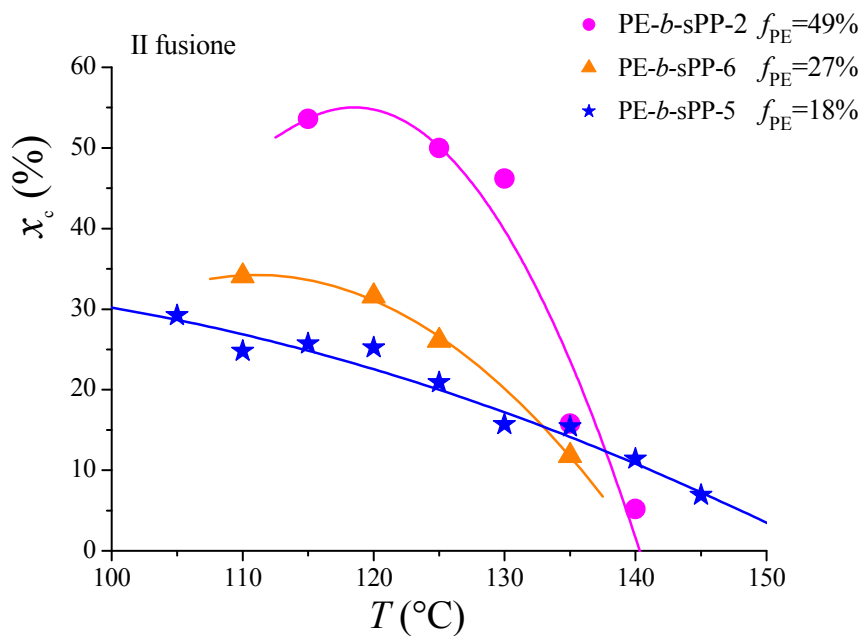


Figura 2.24: Indici di cristallinità dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP in funzione della temperatura, valutati dai profili di diffrazione dei raggi X relativi al secondo riscaldamento riportati nelle figure 2.19 - 2.21.

2.6 Copolimeri a blocchi PE-*b*-EPR e sPP-*b*-EPR

2.6.1 Analisi termica

Nelle figure 2.25 - 2.27 sono riportati i termogrammi DSC dei campioni non trattati dei copolimeri a blocchi PE-*b*-EPR; nelle figure 2.29 - 2.31 sono riportati i termogrammi DSC relativi ai campioni non trattati dei copolimeri a blocchi sPP-*b*-EPR. Per ciascun campione sono stati registrati termogrammi relativi alla prima fusione del campione (curve a), e le successive fasi di raffreddamento (cristallizzazione, curva b) e seconda fusione (curva c).

Le temperature di prima e seconda fusione e quella di cristallizzazione dei diversi campioni ricavate dai termogrammi DSC sono riassunte in tabella 2.5 e nelle figure 2.28 e 2.32 in funzione della frazione in volume di PE e sPP.

Tabella 2.5. Temperatura di prima fusione T_m^I , temperatura di seconda fusione T_m^{II} e temperatura di cristallizzazione T_c dei copolimeri a blocchi PE-*b*-EPR e sPP-*b*-EPR.

Campione	f_P, f_{sPP} (%)	T_m^I (°C)	T_m^{II} (°C)	T_c (°C)
PE- <i>b</i> -EPR-4	16(PE)	127	122	102
PE- <i>b</i> -EPR-5	31(PE)	128	126	115
PE- <i>b</i> -EPR-6	8(PE)	134	126	99
sPP- <i>b</i> -EPR-1	33(sPP)	129	132	52
sPP- <i>b</i> -EPR-2	9(sPP)	116;133	130	37 ^a
sPP- <i>b</i> -EPR-3	19(sPP)	116;132	129	47 ^a

a) Temperatura di “cold crystallization”.

Ricordiamo che il set di campioni PE-*b*-EPR e sPP-*b*-EPR presentano un solo blocco cristallizzabile e si differenziano nella lunghezza del blocco amorfo.

Nei termogrammi DSC relativi ai campioni PE-*b*-EPR si osserva un unico picco di fusione e un unico picco di cristallizzazione (curva a e c di figure 2.25 - 2.27). Infatti solo il blocco etilenico è cristallizzabile.

Un risultato alquanto sorprendente è che nonostante la lunghezza del blocco PE possa ritenersi identica per tutti e tre i copolimeri, la temperatura di fusione del blocco PE nel copolimero PE-*b*-EPR-6 pari a 134°C, risulta maggiore di quella degli altri campioni,

pari a 127-128°C. Durante la seconda fusione tuttavia i copolimeri PE-*b*-EPR presentano temperatura di fusione non troppo dissimili, nell'intervallo 122-126°C.

Si osserva infine uno spostamento del picco esotermico di cristallizzazione (curva b figure 2.25 - 2.27) a temperature maggiori all'aumentare della frazione in volume di PE (figura 2.28).

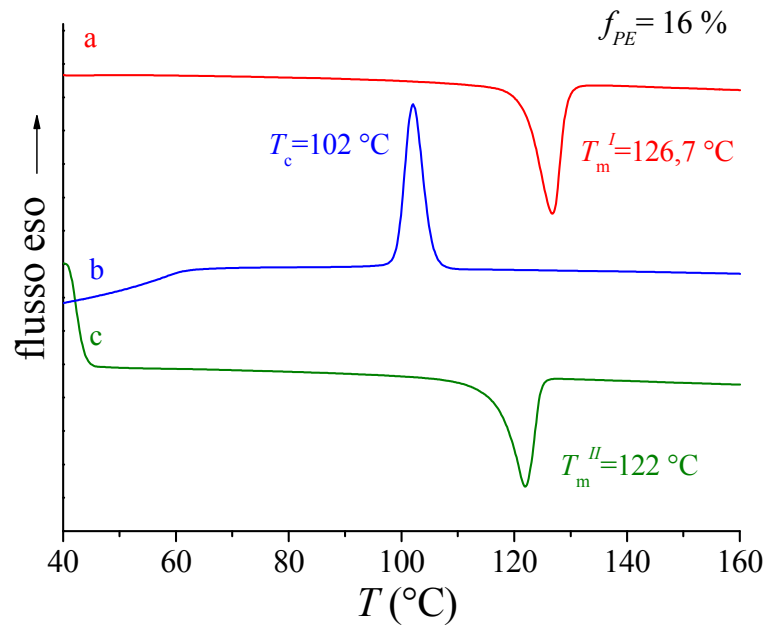


Figura 2.25: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi PE-*b*-EPR-4 con $f_{PE} = 16\%$ tal quale, registrati alla velocità di scansione di 10°/min. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione.

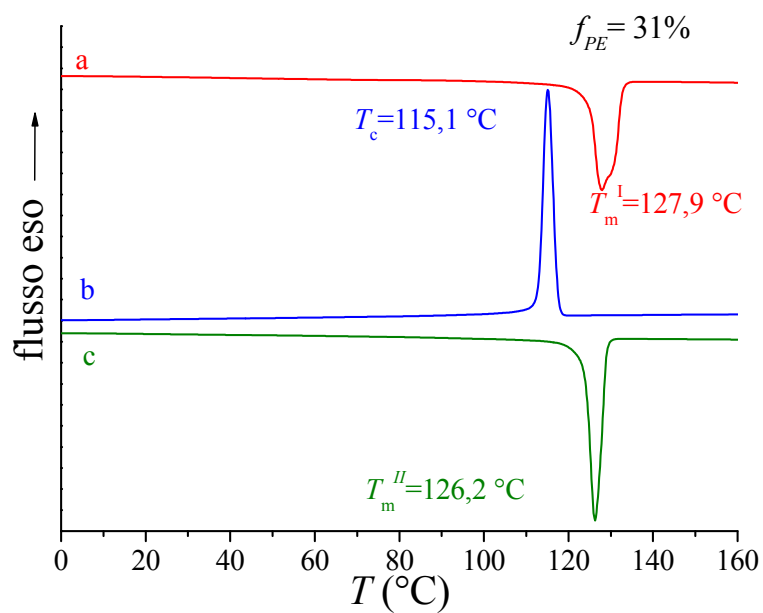


Figura 2.26: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi PE-*b*-EPR-5 con $f_{PE} = 31\%$ tal quale, registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}/\text{min}$. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione.

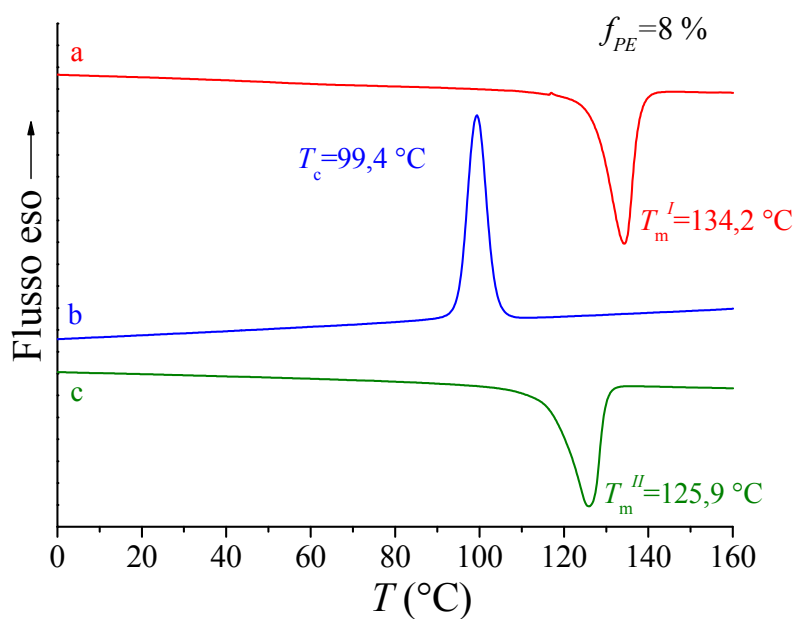
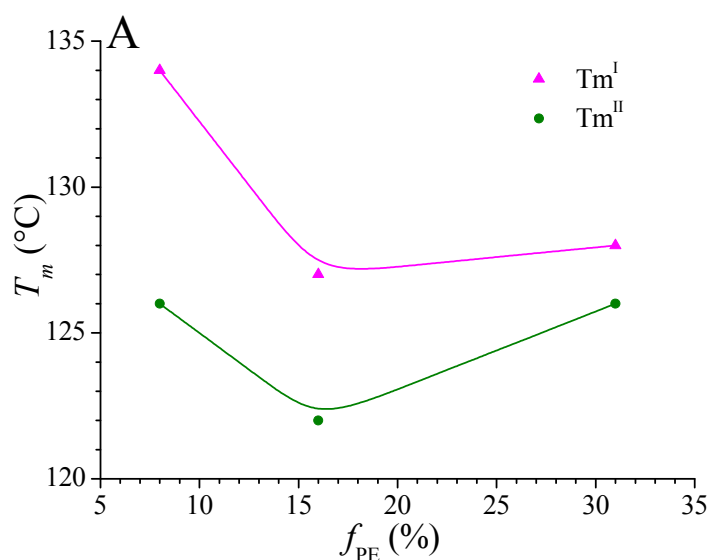


Figura 2.27: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi PE-*b*-EPR-6 con $f_{PE} = 8\%$ tal quale, registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}/\text{min}$. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione.

Per quanto riguarda i copolimeri a blocchi sPP-*b*-EPR, si nota nei termogrammi DSC relativi al I riscaldamento dei campioni non trattati (curva a di figura 2.30 e 2.31) la presenza di un doppio picco di fusione, che potrebbe essere dovuto a fenomeni di fusione e ricristallizzazione da parete del blocco sPP. Infatti, in tali campioni il blocco EPR è amorfo. La presenza di endoterme multiple è pertanto imputabile esclusivamente al blocco sPP. Si nota inoltre che il picco endotermico di fusione associato sia al I che al II riscaldamento, non si sposta al variare della frazione in volume di sPP. Questo risulta evidente nella figura 2.32, in cui sono riportate le temperature di I e II fusione dei copolimeri sPP-*b*-EPR.

Infine il picco esotermico di cristallizzazione appare evidente solo per il campione sPP-*b*-EPR-1 con $f_{sPP}=33$ %, quindi solo per il campione a maggiore frazione in volume di sPP (curva b figura 2.29). Per i campioni sPP-*b*-EPR-2 con $f_{sPP}=9$ %, sPP-*b*-EPR-3 con $f_{sPP}=19$ %, invece, non si osserva un picco esotermico di cristallizzazione durante il processo di raffreddamento (curva b di figura 2.30 - 2.31) ma si osserva un picco esotermico durante il successivo processo di riscaldamento, cioè durante la seconda fusione (curva c figura 2.30 e 2.31)(cold crystallization).



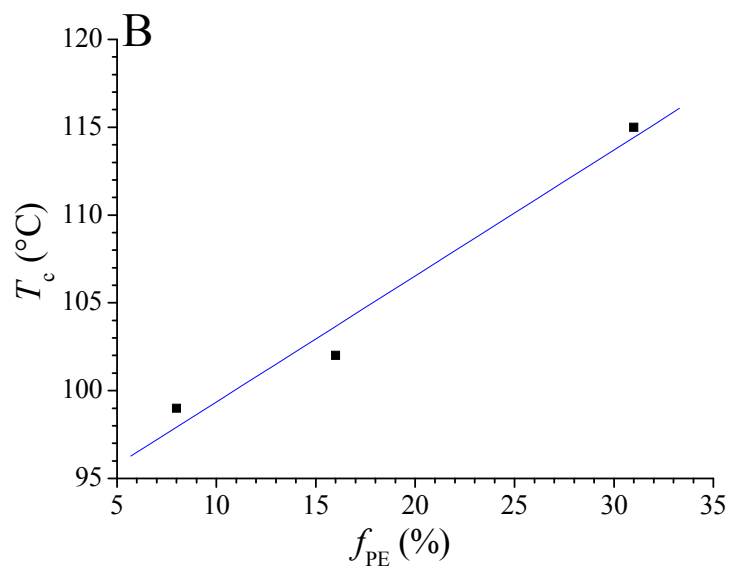


Figura 2.28: A) Temperature di prima e seconda fusione dei copolimeri PE-*b*-EPR in funzione della percentuale in volume di PE. B) Temperatura di cristallizzazione dei copolimeri PE-*b*-EPR in funzione della percentuale in volume di PE.

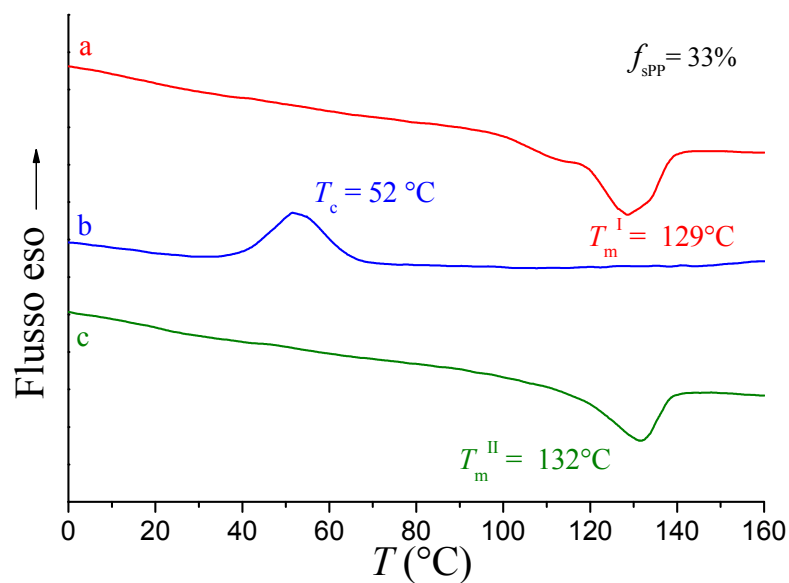


Figura 2.29: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi sPP-*b*-EPR-1 con $f_{sPP} = 33\%$ tal quale, registrati alla velocità di scansione di $10^\circ/\text{min}$. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione.

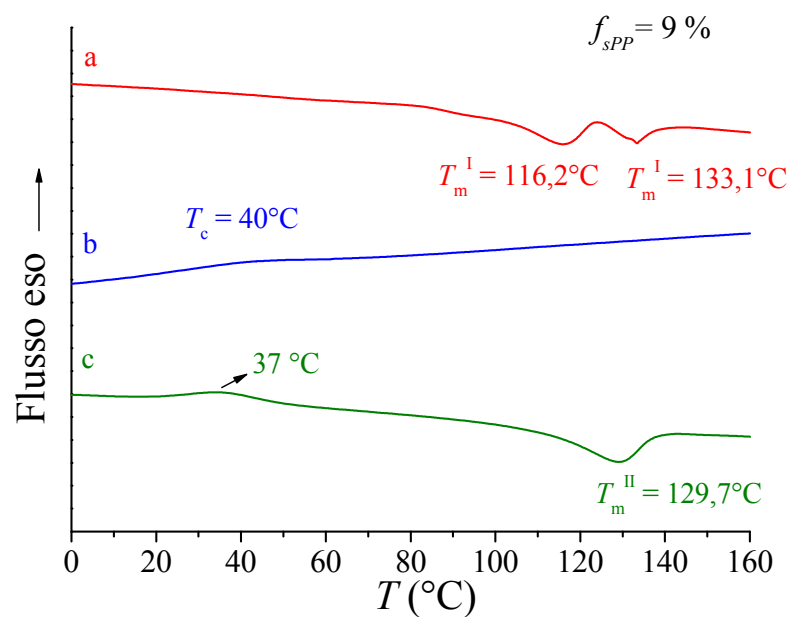


Figura 2.30: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi sPP-b-EPR-2 con $f_{sPP} = 9\%$ tal quale, registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}/\text{min}$. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione.

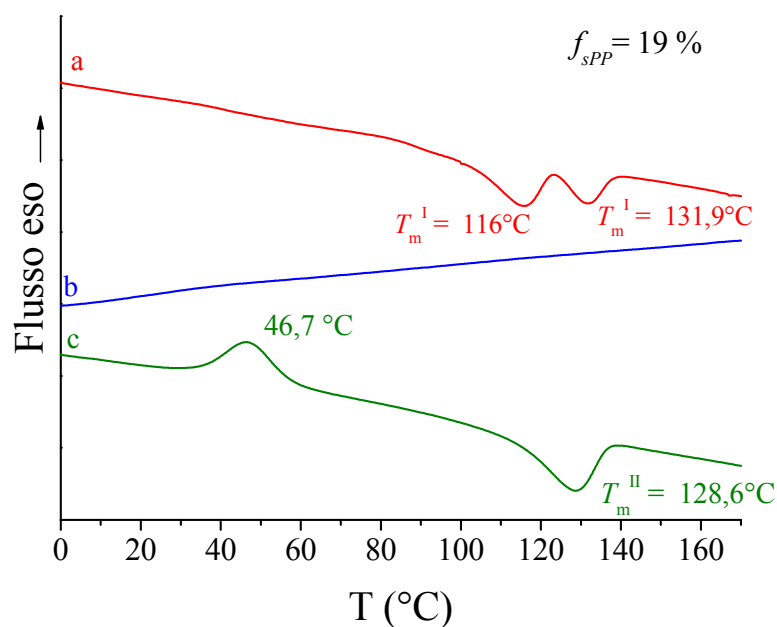


Figura 2.31: Termogrammi DSC del campione del copolimero a blocchi sPP-b-EPR-3 con $f_{sPP} = 19\%$ tal quale, registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}/\text{min}$. (a) I fusione, (b) cristallizzazione, (c) II fusione.

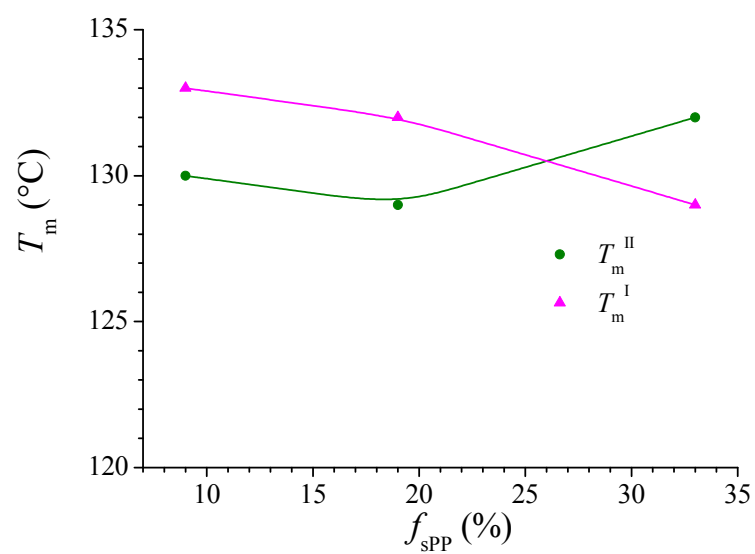


Figura 2.32: Temperature di prima e seconda fusione dei copolimeri sPP-*b*-EPR in funzione della percentuale in volume di sPP.

2.6.2 Analisi strutturale : Profili di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXS)

Nelle figure 2.33 e 2.34 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X ad alto angolo rispettivamente dei copolimeri a blocchi PE-*b*-EPR e dei copolimeri a blocchi sPP-*b*-EPR, registrati per i campioni tal quali.

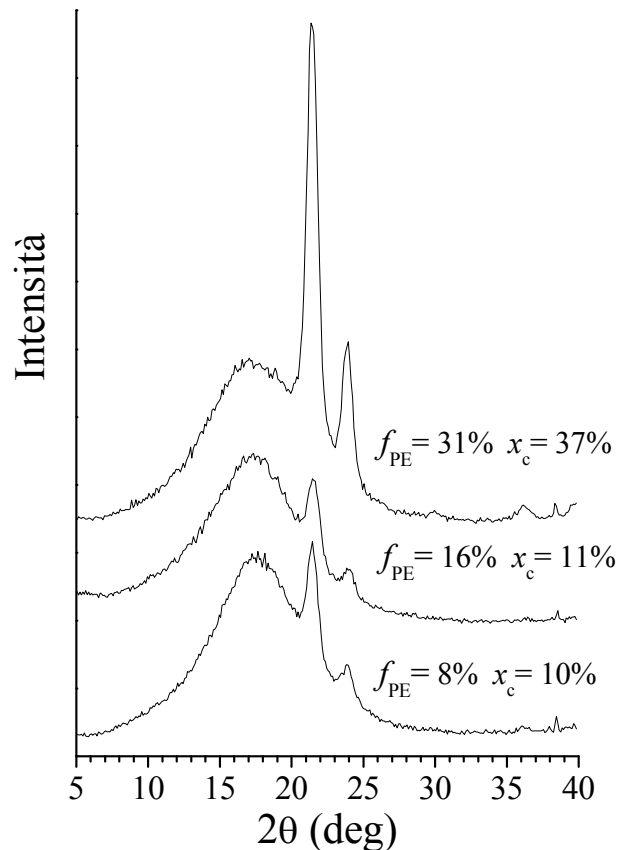


Figura 2.33: Profili di diffrazione dei raggi X dei campioni PE-*b*-EPR tal quale.

I profili di diffrazione riportati nella figura 2.33, relativi ai copolimeri PE-*b*-EPR, presentano due picchi di diffrazione a $2\theta \approx 21^\circ$ e $2\theta \approx 24^\circ$ corrispondenti ai riflessi $(110)_{PE}$ e $(200)_{PE}$ della forma ortorombica del PE.

I profili di diffrazione dei raggi X in figura 2.34 relativi ai copolimeri sPP-*b*-EPR, presentano picchi di diffrazione piuttosto slargati a $2\theta \approx 12, 17, 24^\circ$, corrispondenti ai riflessi $(200)_{sPPII}$, $(110)_{sPPII}$ e $(111)_{sPPII}$ della forma II del sPP. Essi risultano sovrapposti ad un largo alone amorfo. L'assenza di picchi di diffrazione caratteristici del sPP in figura 2.33 e del PE in figura 2.34 indicano che i copolimeri PE-*b*-sPP e sPP-*b*-EPR

risultano costituiti da blocchi semicristallini, rispettivamente di PE e di sPP, e da un blocco del copolimero EPR amorfo o scarsamente cristallino.

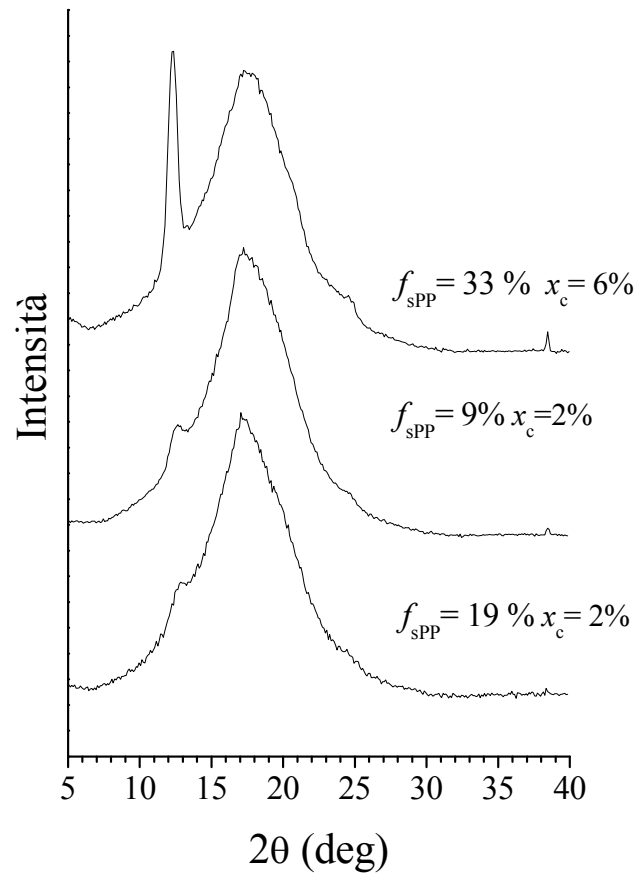


Figura 2.34: Profili di diffrazione dei raggi X dei campioni sPP-*b*-EPR

Si può notare che solo il campione sPP-*b*-EPR-1 con $f_{\text{sPP}} = 33\%$ presenta un picco a $2\theta \approx 12^\circ$ abbastanza intenso nel profilo di diffrazione, gli altri campioni hanno profili di diffrazione in cui prevale l'alone amorfo.

2.7 Elaborazione dei dati di diffusione dei raggi X a basso angolo (SAXS)

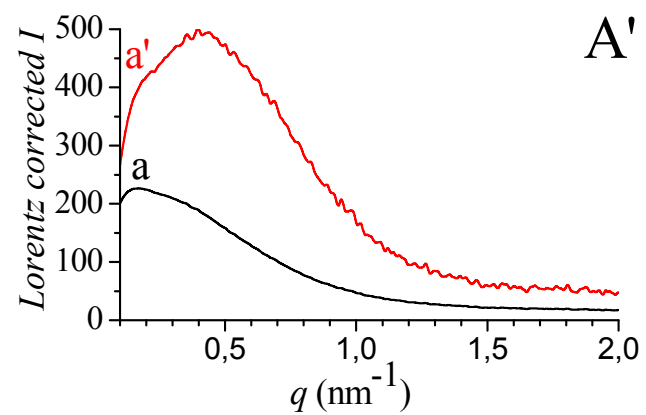
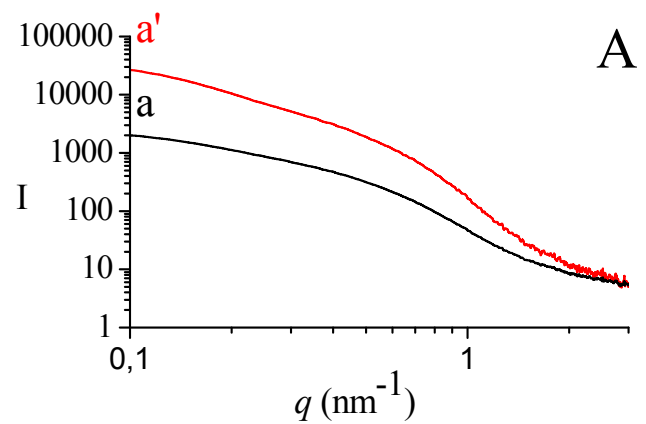
Per i campioni PE-*b*-sPP sono stati registrati i profili di diffusione dei raggi X a basso angolo (metodologia riportata in appendice A3) a diverse temperature. I campioni pressofusi sono stati riscaldati portandoli fino a fusione e, durante il successivo raffreddamento, sono stati registrati i profili di diffusione dei raggi X a varie temperature scelte sulla base dei termogrammi DSC riportati nel terzo capitolo, sino ad arrivare alla temperatura ambiente.

Nelle figure 2.35 A-F, 2.36 A e B e 2.37 A e B, sono riportati i profili SAXS dei campioni PE-*b*-sPP-2, PE-*b*-sPP-6 e PE-*b*-sPP-5. Sono riportati sia i profili ottenuti in geometria lineare (curve a), sia quelli corrispondenti alla geometria puntuale, ottenuti dopo “desmearing” (curve a’).

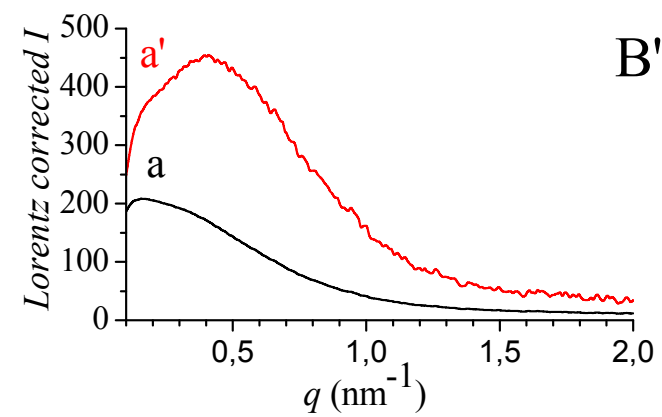
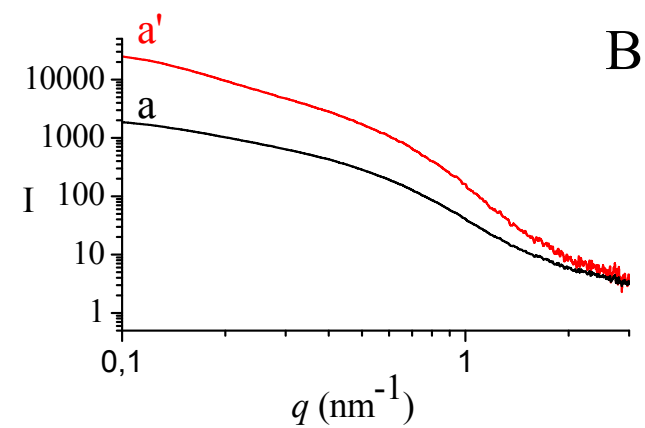
Nelle figure 2.35 A’-F’, 2.36 A’e B’ e 2.37 A’e B’ sono riportati i profili SAXS sperimentali dei campioni PE-*b*-sPP-2, PE-*b*-sPP-6 e PE-*b*-sPP-5 ove l’intensità di scattering è stata corretta per il fattore di Lorentz. Tale correzione corrisponde a moltiplicare per $q^2/\pi = 4\pi s^2$ l’intensità di scattering della curva desmeared, il che corrisponde ad operare un integrale di superficie su gusci sferici a $s = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} = \text{costante}$, nell’ipotesi che l’intensità sia costante per un dato valore di s , indipendentemente dalla direzione di scattering.

Ciò corrisponde ad assumere che i campioni sono isotropi e cioè la distribuzione orientazionale delle eterogeneità presenti su scala nanometrica è uniforme.

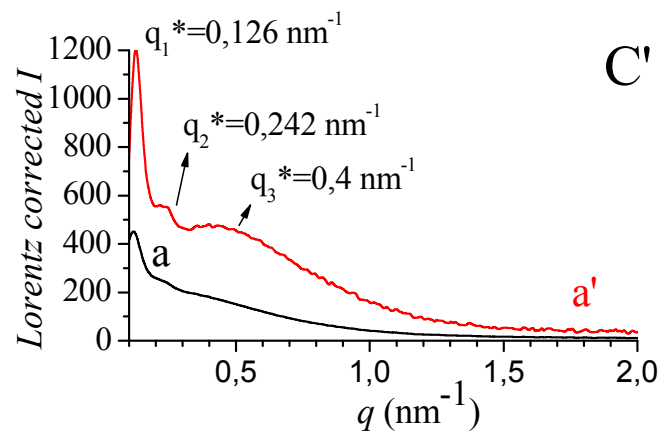
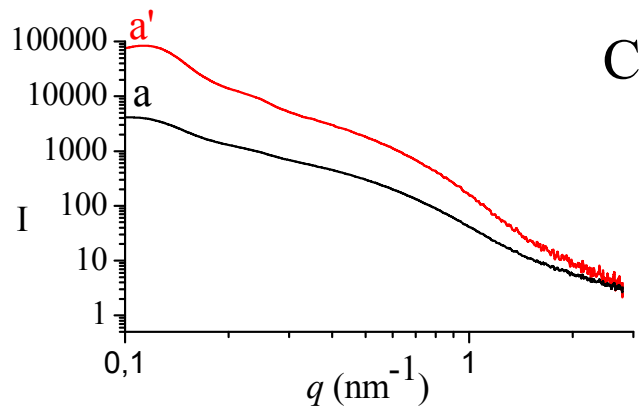
$f_{\text{PE}} = 49\%$ $T=250^{\circ}\text{C}$



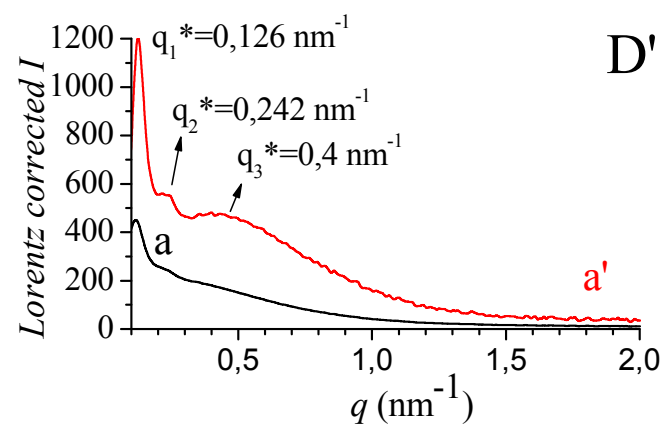
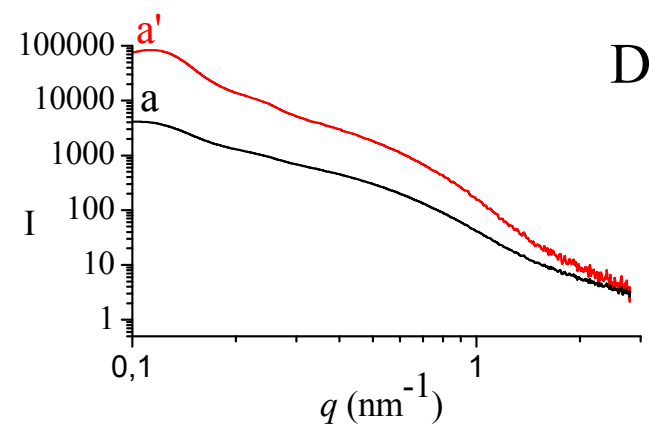
$f_{\text{PE}} = 49\%$ $T=135^{\circ}\text{C}$



$f_{\text{PE}} = 49\%$ $T = 130^\circ\text{C}$



$f_{\text{PE}} = 49\%$ $T = 125^\circ\text{C}$



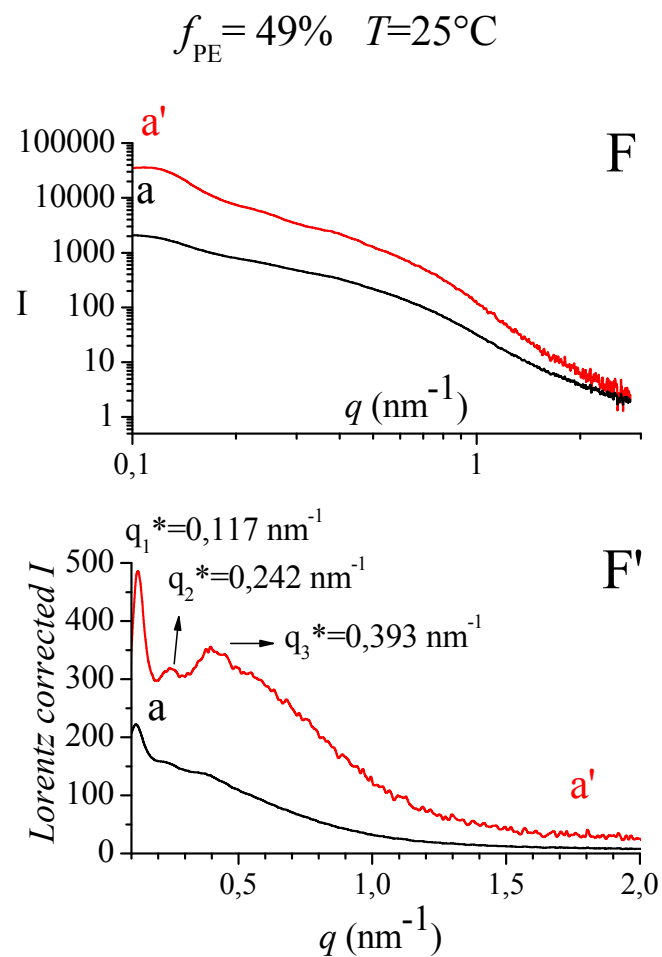
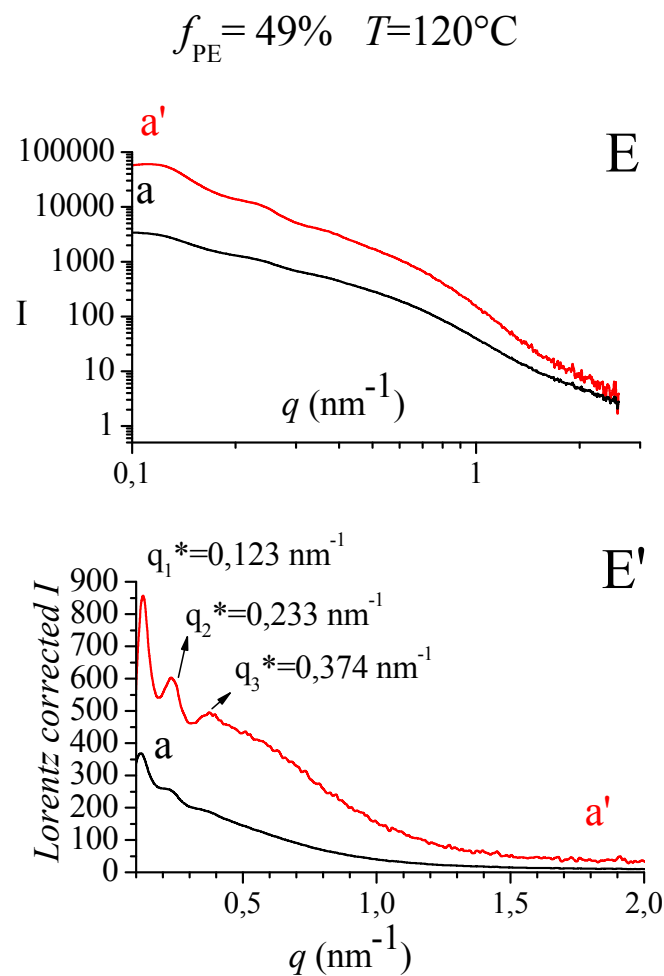


Figura 2.35: (A-F) Profili SAXS relativi al campione PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE}=49\%$) ottenuti alle temperature indicate. (A'-F') Profili corrispondenti ottenuti dopo correzione per il fattore di Lorentz. Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare (a), curve desmeared (a'). In (A'-F') la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

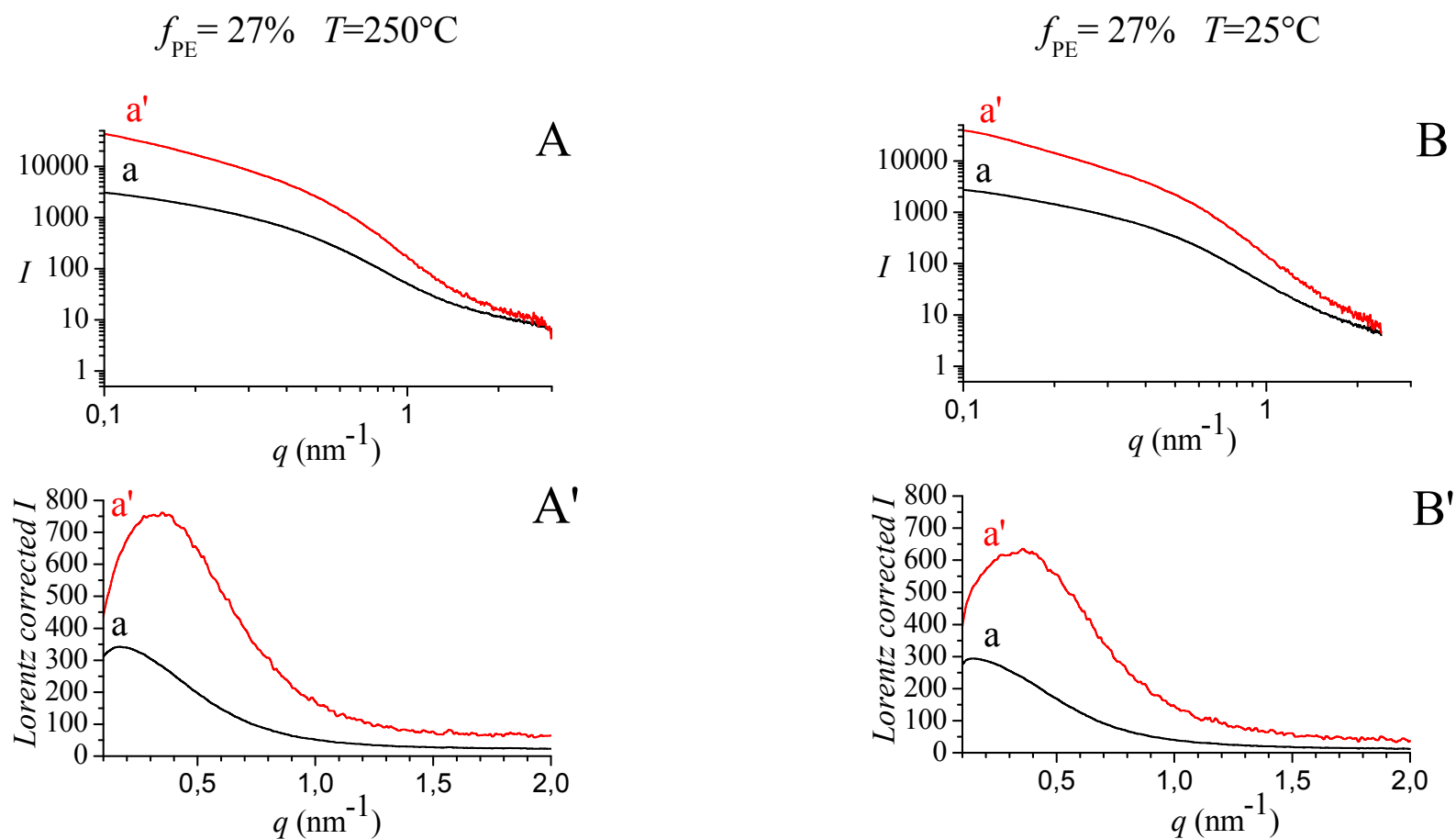


Figura 2.36: (A,B) Profili SAXS relativi al campione PE-*b*-sPP-6 ($f_{PE}=27\%$) ottenuti alle temperature indicate. (A',B') profili corrispondenti ottenuti dopo correzione per il fattore di Lorentz. Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a), curve desmeared, (a'). In A',B' la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

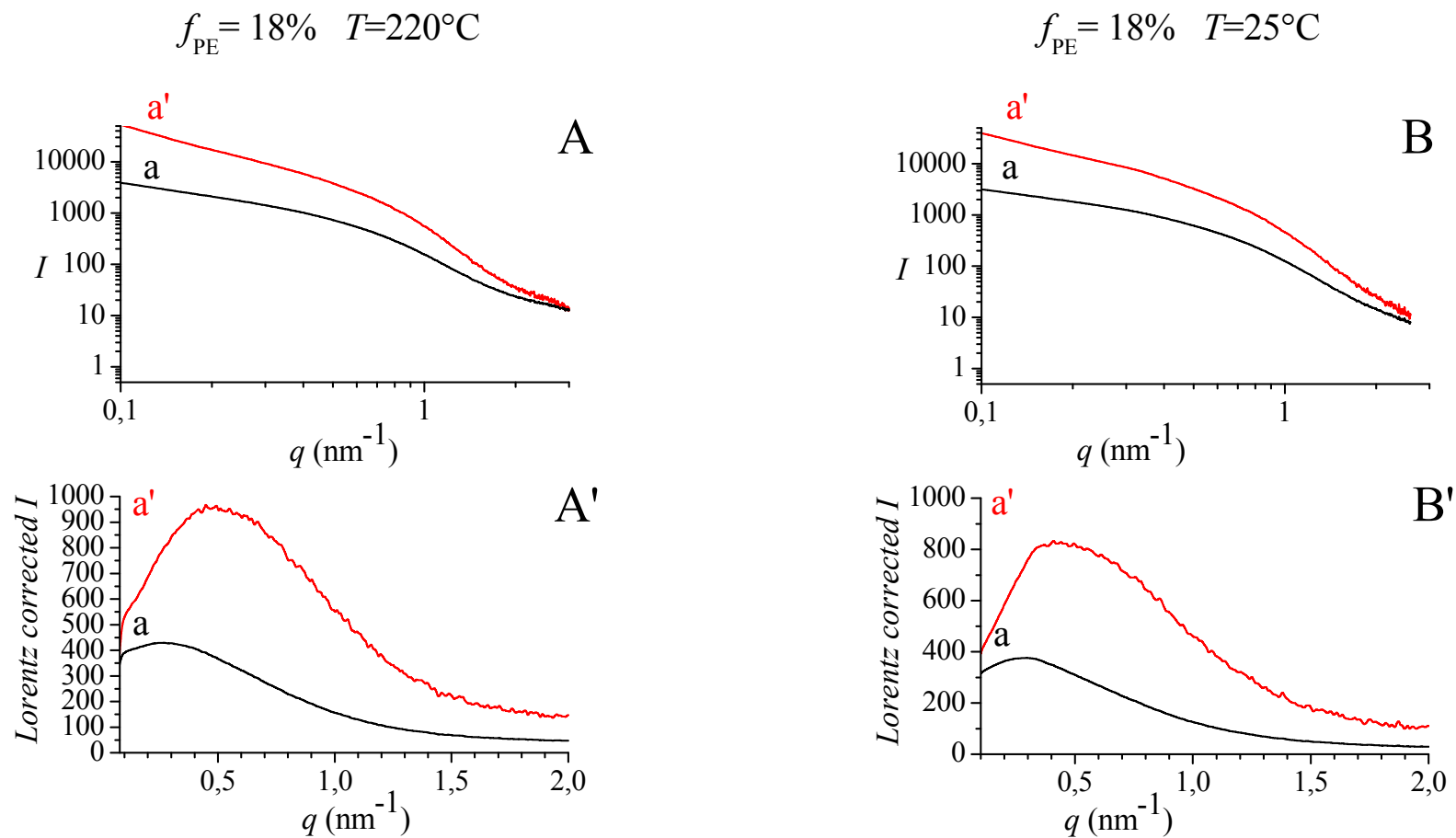


Figura 2.37:. (A,B) Profili SAXS relativi al campione PE-*b*-sPP-5 ($f_{PE}=18\%$) ottenuti alle temperature indicate. (A',B') profili corrispondenti ottenuti dopo correzione per il fattore di Lorentz. Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a), curve desmeared, (a'). In A',B' la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

Dai profili SAXS sopra riportati è possibile osservare che per tutti i campioni, a temperature superiore a quella di cristallizzazione, non si osserva alcun picco caratteristico che denota una qualche periodicità nello stato fuso tipico di nanostrutture ordinate. Questo potrebbe portare alla conclusione che per il sistema PE-*b*-sPP allo stato fuso non vi è separazione di fase, e che quindi lo stato fuso è omogeneo. In realtà tale conclusione non è così ovvia come sembra.

La radiazione elettromagnetica interagisce con gli elettroni e ciò che produce la diffusione a basso angolo sono le variazioni nella densità elettronica della materia irradiata, variazioni che su scala nanometrica risentono esclusivamente della presenza di eventuali eterogeneità anche esse di dimensioni nanometriche nel campione. Si può definire contrasto, $\Delta^2\rho_e$, la differenza al quadrato della densità elettronica tra le diverse parti costituenti un campione, in questo caso tra i due blocchi costituenti i copolimeri PE-*b*-sPP. Maggiore è il contrasto, maggiore è l'intensità diffusa. In generale si può definire un buon contrasto un valore di $\Delta^2\rho_e > 10^{-6}$ elettroni²/cm⁶.

Possiamo valutare il contrasto tra i due blocchi costituenti i copolimeri PE-*b*-sPP utilizzando la seguente equazione:

$$\Delta^2\rho_e = [\rho(\text{PE}) n_e(\text{PE})/m(\text{PE}) - \rho(\text{sPP}) n_e(\text{PE})/m(\text{sPP})]^2$$

Ove $\rho(\text{PE})$ e $\rho(\text{sPP})$ sono le densità corrispondenti rispettivamente ai due omopolimeri amorfi PE e PP e sono entrambe pari a 0,855 g cm⁻³; $m(\text{PE})$ e $m(\text{sPP})$ sono le masse dell'unità ripetitiva dei due omopolimeri e sono rispettivamente pari a 14 g mol⁻¹ e 42 g mol⁻¹; $n_e(\text{PE})$ e $n_e(\text{sPP})$ indicano il numero di elettroni presenti in ogni unità ripetitiva dei due omopolimeri corrispondenti e sono pari rispettivamente a 8 e 24 elettroni.

Dall'equazione sopra indicata si ricava che il contrasto tra i due blocchi costituenti i campioni studiati, allo stato fuso, è $\Delta^2\rho_e \approx 10^{-12}$ elettroni²/cm⁶. Tale contrasto non è quindi sufficiente a distinguere l'eventuale presenza di nanodomini separati dei due blocchi mediante analisi SAXS. In altre parole, se pure allo stato fuso vi è una separazione di fase dettata dalla formazione spontanea di una nanostruttura, mediante diffusione dei raggi X al basso angolo non è possibile osservarla, il sistema appare comunque omogeneo.

Dai dati riportati in letteratura è possibile comunque verificare che per il sistema PE-*b*-sPP si verifica una separazione di fase per temperature inferiori a 153°C. Il valore della temperatura di transizione ordine-disordine T_{ODT} di 153°C è stato ricavato come segue. In letteratura è noto che per copolimeri a blocchi AB monodispersi e simmetrici la

transizione ordine-disordine avviene per un fissato valore del parametro di interazione $\chi N=10,5$, dove χ è il parametro di interazione di Flory-Huggins ed N è il numero totale di segmenti equivalenti che costituiscono le macromolecole di ciascun blocco. Per segmento equivalente convenzionalmente si intende una porzione di catena avente il medesimo volume di \approx quattro unità CH_2 legate covalentemente tra loro, indipendentemente dalla natura chimica di ciascun blocco. Statisticamente, infatti, le conformazioni accessibili dei n-alcani rendono la forma di quattruplette di unità CH_2 consecutive in catena, assimilabili a sfere. È nota inoltre l'espressione del parametro di interazione di Flory -Huggins per un sistema PE-*b*-sPP, $\chi_{\text{PE-sPP}} = 6,2/T-0,0053$.⁴⁸ Possiamo quindi valutare per il campione PE-*b*-sPP-2 per il quale $f_{\text{PE}}=0,49\%$, la T_{ODT} , cioè la temperatura al di sotto della quale il sistema dà una separazione di fase spontanea. Dalla tabella 2.2 si ricava che per il campione PE-*b*-sPP-2 $M_n(\text{PE})=9700$ g/mol e $M_n(\text{sPP})= 10500$ g/mol, per cui il numero di atomi di carbonio che costituiscono la catena principale del blocco PE (N_{PE}) e del blocco sPP (N_{sPP}) risulta $N_{\text{PE}}= 692$ e $N_{\text{sPP}}=500$ rispettivamente. Se si assume come volume di riferimento quello di 4 gruppi CH_2 ⁴⁸ avremo che il numero totale di segmenti equivalenti N è pari a 298. Pertanto uguagliando $\chi N= 10,5 = (6,2/T-0,0053) 298$ si ricava che la T_{ODT} per il sistema PE-*b*-sPP con $f_{\text{PE}}=0,49\%$ è $T_{\text{ODT}}=153^\circ\text{C}$. Ciò implica che per temperature inferiori a 153°C e maggiori di quella di fusione ($\approx 130^\circ\text{C}$) il copolimero PE-*b*-sPP-2 ($f_{\text{PE}}=49\%$) dovrebbe dar luogo a separazione di fase. Tuttavia la curva SAXS registrata a 135°C di tale campione (figura 2.35 B) risulta identica quella registrata a 250°C , e solo per le curve SAXS registrate a temperature inferiori a quella di cristallizzazione si notano differenze con quella registrata a 250°C . Attribuiamo la mancata osservazione di picchi di Bragg caratteristici delle nanostrutture ordinate nel fuso del copolimero PE-*b*-sPP-2 al basso valore del contrasto e/o al fatto che la nanostruttura formatasi è caratterizzata da ordine solo a corto raggio.

I profili SAXS dei campioni PE-*b*-sPP-6 ($f_{\text{PE}}=27\%$) e PE-*b*-sPP-5 ($f_{\text{PE}}=18\%$), sia quelli registrati a temperature superiori alla temperatura di cristallizzazione sia quelli registrati a temperature inferiori (figure 2.36 e 2.37), non presentano picchi caratteristici. Questi campioni probabilmente presentano un grado di cristallinità basso, o almeno non sufficiente, da osservare un segnale derivante dalla variazione della densità elettronica tra la fase amorfa e la fase cristallina.

Nei profili SAXS relativi al campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{\text{PE}}=49\%$ per temperature inferiori a $T=135^\circ\text{C}$ (figura 2.35 C-F), si osservano invece almeno tre picchi di

correlazione caratteristici, ben evidenti nei profili corretti per il fattore di Lorenz (figura 2.35 C'-F').

I profili di diffrazione dei raggi X all'alto angolo (WAXS) del copolimero PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE} = 49\%$), registrati simultaneamente ai profili SAXS di figura 2.35, sono riportati in figura 2.38. Appare evidente che a 250°C il copolimero è nello stato fuso (curva a di figura 2.38); a 135°C comincia a cristallizzare il blocco sPP come evidenziato dalla comparsa del riflesso $(110)_{sPP}$ a $2\theta \approx 17^\circ$ del sPP (curva b di figura 2.38) e solo a 130°C appaiono evidenti anche riflessi $(110)_{PE}$ e $(200)_{PE}$ a $2\theta \approx 21^\circ$ e $2\theta \approx 24^\circ$ del PE (curva c di figura 2.38). Tuttavia, anche se il blocco sPP comincia a cristallizzare a temperature più alte del blocco PE, l'intensità dei picchi del PE cristallino cresce più rapidamente dell'intensità dei picchi del blocco sPP al diminuire della temperatura (curve d-f di figura 2.38). Gli indici di cristallinità valutati dai profili WAXS di figura 2.38 alle varie temperature per il campione PE-*b*sPP-2 $f_{PE} = 49\%$ sono riportati in tabella 2.6.

I dati WAXS di figura 2.38 indicano che la presenza di tali picchi di correlazione nella figura 2.35 C-F è dovuta alla formazione di cristalli lamellari di PE e/o sPP alternati a strati amorfi (figura 2.39). La formazione di cristalli lamellari nel copolimero PE-*b*-sPP-2 caratterizzato da una lunghezza simile dei due blocchi, è compatibile sia con l'ipotesi in cui tale cristallizzazione si verifica da un fuso omogeneo (figura 2.39 A), sia con l'ipotesi in cui la cristallizzazione dei blocchi avvenga a partire da un fuso nanostrutturato (figura 2.39 B,C). Infatti i copolimeri di-blocco caratterizzati da una lunghezza identica dei blocchi danno luogo per sé ad una morfologia lamellare ove i blocchi di sPP si alternano a blocchi di PE. Pertanto la cristallizzazione confinata del PE e/o sPP potrebbe avvenire in un fuso a morfologia lamellare ove le lamelle cristalline possono assumere svariate orientazioni nell'ambito dei domini lamellari dei due blocchi. In figura 2.39 B,C sono rappresentate due orientazioni limite, in cui le lamelle sono orientate con gli assi di catena perpendicolari (B) e paralleli (C) alla superficie di separazione dei domini lamellari dei blocchi.

Si noti che indipendentemente dalla natura confinata o meno della cristallizzazione dei blocchi di PE e/o sPP, nel copolimero PE-*b*-sPP-2, in prima approssimazione è possibile interpretare i picchi di correlazione come dovuti essenzialmente alla cristallizzazione del blocco PE. Tale ipotesi si basa su diverse osservazioni. In particolare si osservano dei picchi nei profili SAXS solo per il campione con più alta frazione in volume di PE (figura 2.35). Dai profili WAXS corrispondenti al campione PE-*b*-sPP-2 si nota inoltre che l'intensità dei picchi di diffrazione caratteristici del PE è maggiore rispetto a quella

dei picchi associati al sPP (figura 2.38). Infine dall'esame dei profili di diffrazione WAXS del campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ ottenuti a diverse temperature durante la cristallizzazione dal fuso, riportati in figura 2.38, si evince che sebbene il blocco sPP comincia a cristallizzare già a 135°C (curva b di figura 2.38) quando il segnale SAXS non mostra alcun picco di correlazione, a 130°C il PE risulta già quasi totalmente cristallizzato (curva c di figura 2.38). Solo in corrispondenza di tale temperatura, di fatto, il profilo SAXS comincia a presentare picchi di correlazione (curva a di figura 2.35 C').

Nella tabella 2.6 sono riportate le posizioni dei picchi d'intensità lette dai profili SAXS corretti per il fattore di Lorenz. Il massimo in corrispondenza di q_1^* osservato nelle curve a' della figura 2.35 C'-F', corrisponde al primo ordine di diffrazione di un reticolo monodimensionale di periodo $L_B=2\pi/q_1^*$ dove la B al pedice indica che la periodicità corrisponde a una vera e propria distanza di Bragg.

E' possibile notare, in tutte le curve, anche la presenza di un secondo massimo in corrispondenza di $q_2^* \approx 2q_1^*$ corrispondente al secondo ordine di diffrazione. Questo ci conferma l'idealità nell'assetto dei cristalliti in stacks di lamelle parallele equidistanziate a distanza L_B (figura 2.39).

Il terzo picco osservato può essere interpretato come il terzo ordine di diffrazione associato agli stacks lamellari di PE, in quanto $q_3^* \approx 3q_1^*$, oppure può essere dovuto a cristalli di sPP. Questa seconda ipotesi si basa sull'osservazione che il terzo picco diviene più definito al procedere della cristallizzazione del sPP.

Pertanto, si può ipotizzare che il segnale SAXS per $q \leq q_2^*$ e, a temperature maggiori di 120°C, sia essenzialmente dovuto alla formazione di lamelle di PE alternate a strati amorfi dei due blocchi, ove l'eventuale presenza di lamelle di sPP fornisce un contributo minore.

Utilizzando i profili SAXS desmeared corretti per il fattore di Lorentz di figura 2.35 C'-F' (curva a') registrati a 130, 125, 120 e 25°C, dalle posizioni del primo forte picco di correlazione q_1^* è stato ricavato il valore del long spacing $L_B \approx 2\pi/q_1^*$. Noto L_B è possibile ricavare il valore medio delle dimensioni caratteristiche dei cristalli di PE, moltiplicando L_B per l'indice di cristallinità ottenuto dai dati WAXS da figura 2.38.

$$l_c^* = L_B \cdot x_{C(WAXS)}$$

Il valore di l_a^* si ottiene per semplice differenza tra il long spacing e l_c^* :

$$l_a^* = L_B - l_c^*$$

I valori di L_B , l_c^* e l_a^* sono riportati in tabella 2.7.

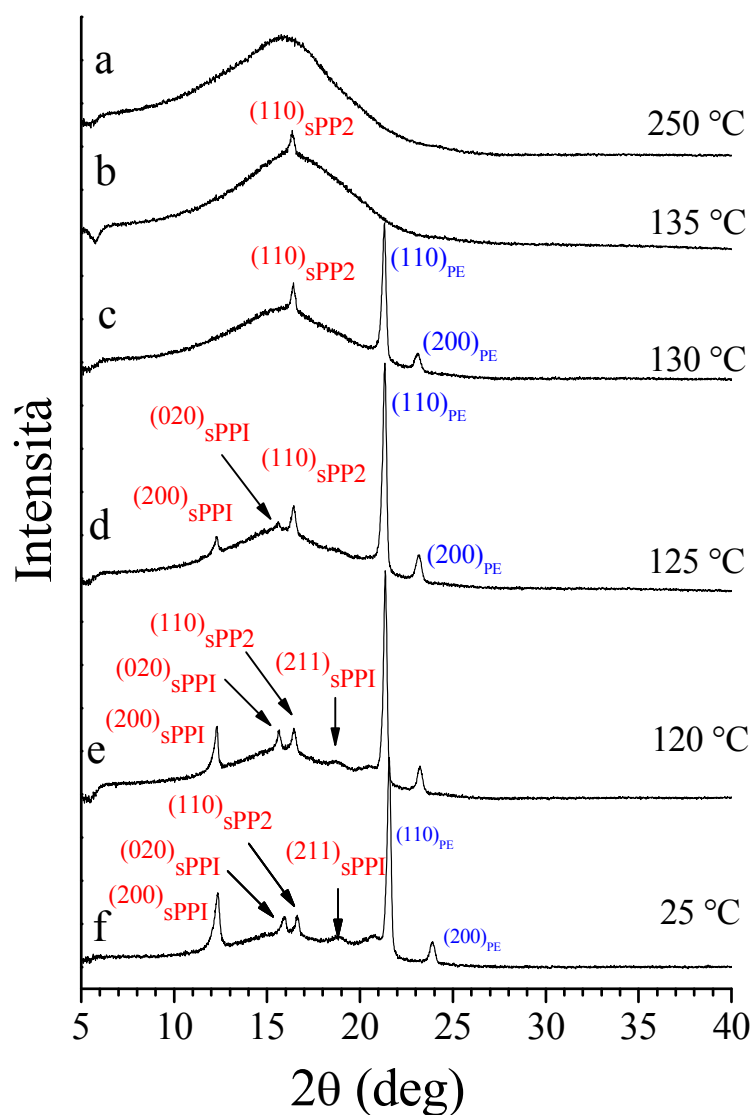


Figura 2.38: Profili di diffrazione dei raggi X del campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$, registrati a diverse temperature durante la cristallizzazione dal fuso, usati per il calcolo di $x_{c(WAXS)}$.

2.7.1 Costruzione della funzione di autocorrelazione

Un metodo alternativo per analizzare i dati SAXS di campioni semicristallini consiste nell'utilizzo della funzione di autocorrelazione monodimensionale normalizzata (funzione di correlazione) delle fluttuazioni di densità elettronica definita dall'Equazione 1, relativa ad una morfologia lamellare ideale bifasica⁵⁰⁻⁵¹ (figura 2.39):

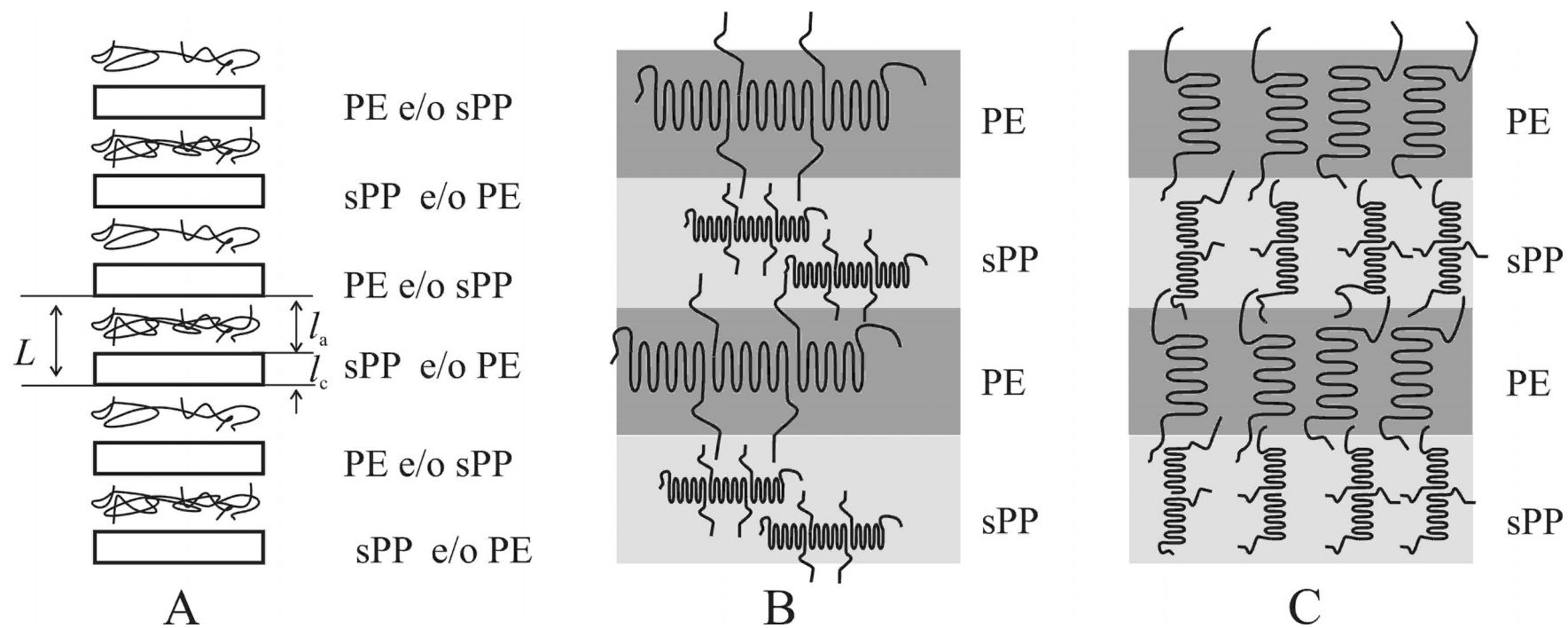


Figura 2.39: A) Modello di stacks lamellari di PE e/o sPP in cui la cristallizzazione dei blocchi avviene a partire da un fuso omogeneo. (B,C) Modelli strutturali della cristallizzazione confinata di PE e/o sPP in una morfologia lamellare. Gli assi di catena delle lamelle cristalline sono normali alla superficie di separazione dei domini nanostrutturali in B e paralleli in C.

$$p(r) = \frac{\int_0^{\infty} q^2 I_c(q) \cos(qr) dq}{\int_0^{\infty} q^2 I_c(q) dq} \quad (1)$$

con $I_c = I(q) - I_{\text{back}}$.

A causa dei valori finiti sperimentalmente accessibili di q , è necessaria l'estrapolazione dell'intensità di scattering per $q=0$ e $q=\infty$.

L'estrapolazione per $q=0$ generalmente viene fatta interpolando la curva sperimentale con la funzione di Debye-Bueche. In questo caso tale procedura non è stata seguita in quanto il primo picco compare a ridosso dello zero e sono pochi i punti sperimentali che lo precedono.

L'estrapolazione per $q=\infty$ è stata fatta usando la funzione di Porod data dall'Equazione 2:

$$I_c = Kq^{-4} \quad (2)$$

L'uso dell'equazione di Porod (Equazione 2), per il fit della curva SAXS a valori di $q \gg 0.6 \text{ nm}^{-1}$, è giustificato dal fatto che per distanze di correlazione tra entità che diffondono i raggi X minori di l_c , la dimensione caratteristica dei domini cristallini di PE, l'intensità SAXS risente di un'interfaccia con l'intorno netta, esente da curvature brusche tra le due fasi. In altri termini la superficie di interfaccia tra cristalli e fase amorfa su un'opportuna scala di lunghezza minore di l_c , può essere considerata netta. Come mostrato da Porod l'intensità di scattering di sistemi bifasi la cui interfaccia è netta⁴⁹ dipende da q^{-4} (vedi Equazione 2).

Tabella 2.6. Temperatura a cui è stato registrato il profilo SAXS, T , grado di cristallinità del campione a detta temperatura, x_c , posizione dei massimi d'intensità, q^* , letta dalla curva SAXS dopo correzione per il fattore di Lorentz.

PE-b-sPP-2 $f_{PE}=49\%$				
T (°C)	$x_{c(WAXS)}^a$ (%)	q_1^* (nm ⁻¹)	q_2^* (nm ⁻¹)	q_3^* (nm ⁻¹)
25	47	0,117	0,242	0,4
120	37	0,123	0,242	0,4
125	32	0,126	0,233	0,374
130	19	0,126	0,242	0,393

a) Valutato dai corrispondenti profili WAXS riportati in figura 2.38

Poiché è stato visto che nel copolimero PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ l'eventuale presenza di disomogeneità dovuta alla formazione di una nano struttura non è osservabile nei profili SAXS, per ogni profilo registrato a temperature inferiori a quella di cristallizzazione è stato considerato solo il contributo della fase cristallina. Ad ogni profilo SAXS quindi è stato sottratto il profilo registrato per il campione fuso moltiplicato per un peso che rappresenta il contributo della fase amorfa ad una data temperatura, vale a dire $1-x_c$. Tale sottrazione consente di evidenziare meglio la presenza di eterogeneità nel nostro campione. A titolo esemplificativo nella figura 2.42 viene riportato il profilo SAXS del campione PE-*b*-sPP-2 registrato a 25 °C prima e dopo la sottrazione

del contributo della
fase amorfa
all'intensità di
scattering.

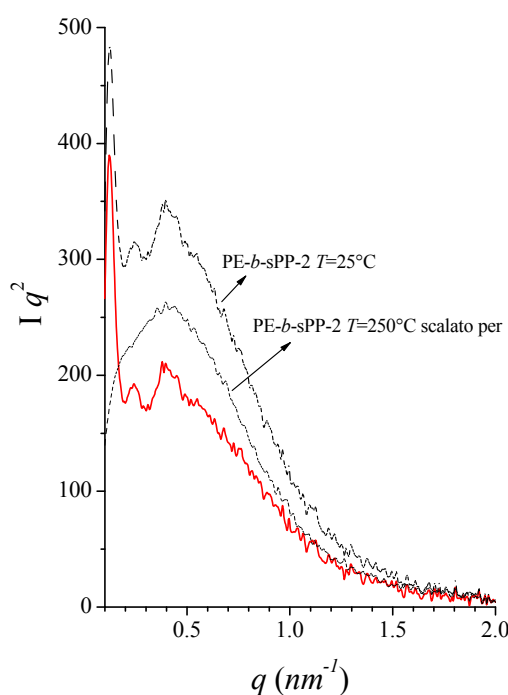


Figura 2.40: Profili SAXS relativi al campione PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE}=49\%$) ottenuto a 25°C e 250°C. È riportata l'intensità corretta per il fattore di Lorentz del profilo desmeared per entrambe le temperature, e il profilo a 25°C ottenuto dopo la sottrazione del contributo della fase amorfa.

Nella figure 2.41 sono riportati i profili SAXS ottenuti sottraendo ad ogni profilo sperimentale il profilo registrato a 250°C opportunamente scalato di un peso che tiene conto della cristallinità del campione ad una data T . Nelle figure 2.42 - 2.45 sono

riportate le funzioni di autocorrelazione costruite per il campione PE-*b*-sPP-2 alle diverse temperature a partire dalle curve di figura 2.41 B.

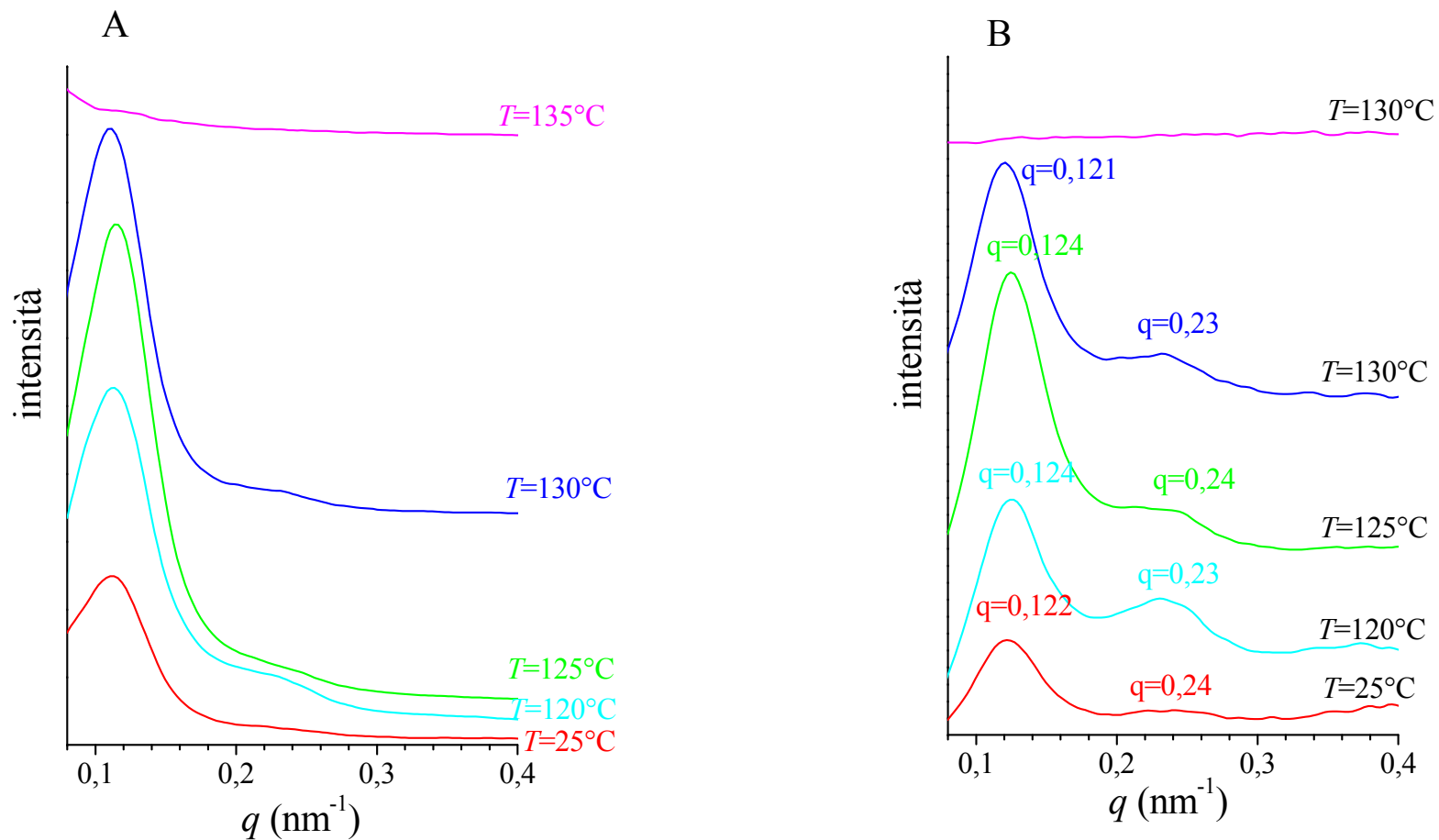


Figura 2.41: A) Profili SAXS desmeared relativi al campione PE-*b*-sPP-2 ($f_{\text{PE}}=49\%$) ottenuti alle temperature indicate, riportati in scala lineare delle intensità. B) Curve SAXS desmeared corrette per il fattore di Lorentz.. Tutti i profili riportati sono stati ottenuti sottraendo dai corrispondenti profili sperimentali il profilo registrato a 250°C opportunamente scalato per un peso che tiene conto della cristallinità del campione ad una data T .

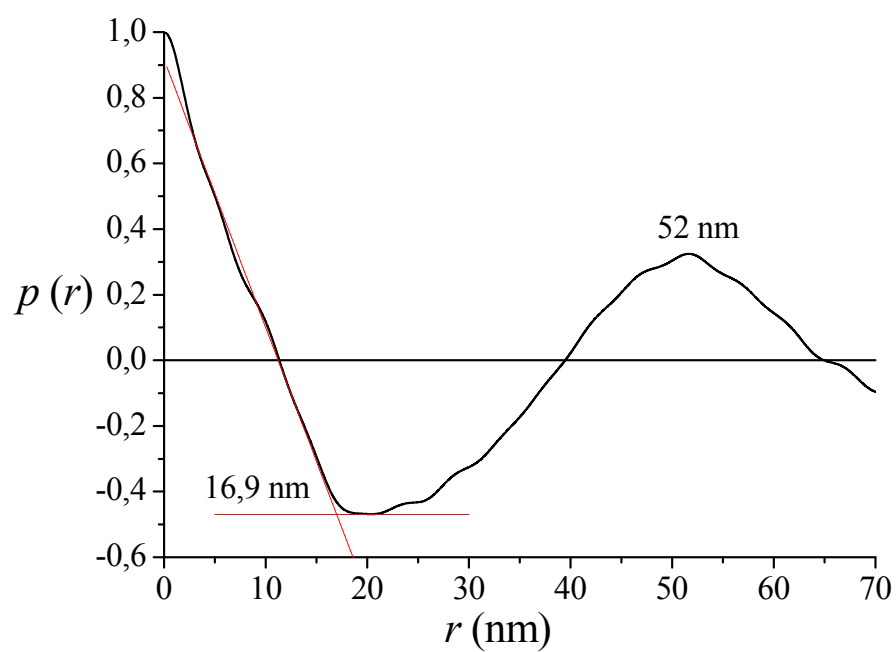


Figura 2.42: Funzione di autocorrelazione relativa al campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ a $T=130^{\circ}\text{C}$

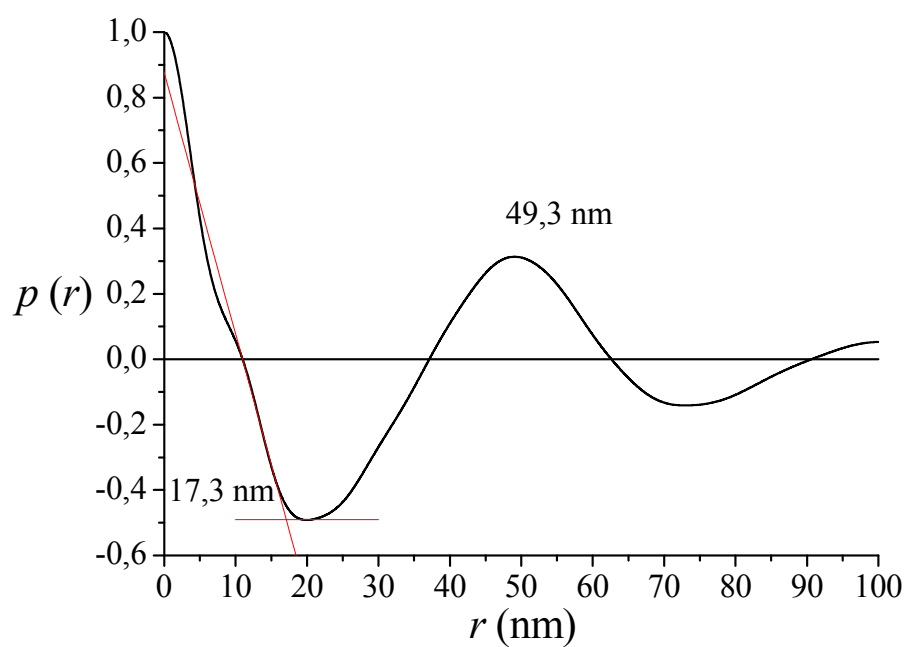


Figura 2.43: Funzione di autocorrelazione relativa al campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ a $T=125^{\circ}\text{C}$

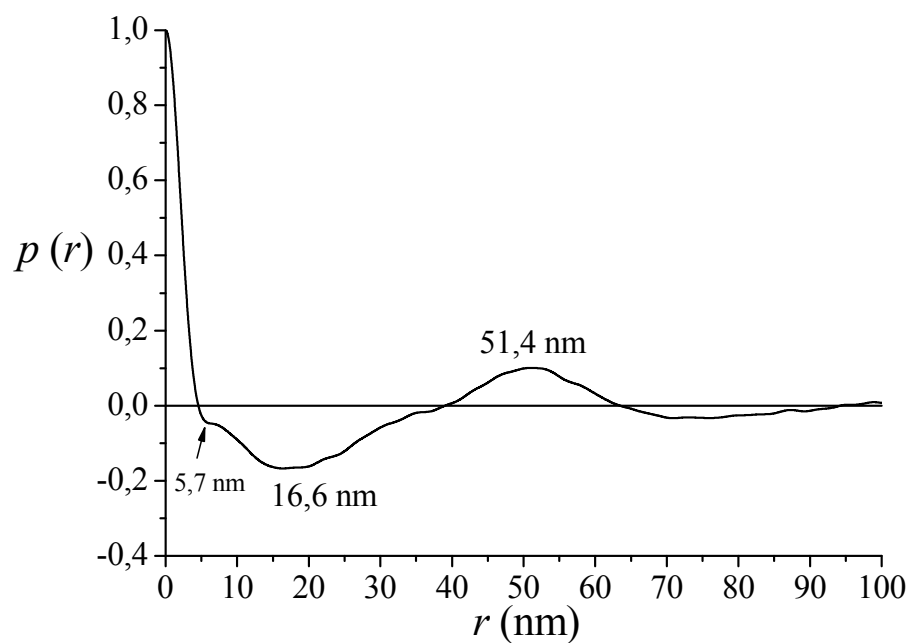


Figura 2.44: Funzione di autocorrelazione relativa al campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ a $T=120^{\circ}\text{C}$

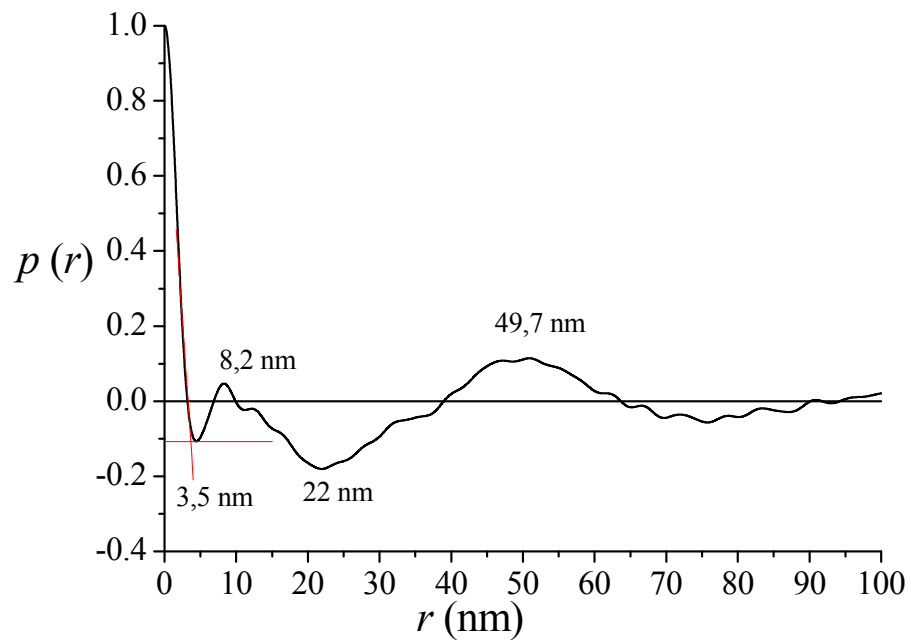


Figura 2.45: Funzione di autocorrelazione relativa al campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ a $T=25^{\circ}\text{C}$

Dalle curve di figura 2.44 - 2.45 è possibile notare che la funzione di correlazione (normalizzata) presenta la forma tipica aspettata per una morfologia lamellare. In particolare, si nota un massimo per distanze di correlazione $r=0$ che corrisponde al fatto che la probabilità di ciascun elemento scatterante di ritrovare se stesso a distanza di correlazione nulla è massimo. La funzione di correlazione diminuisce all'aumentare di r e in corrispondenza del minimo raggiunge valori negativi dovuti al fatto che per distanze di correlazione paragonabili con i valori degli spessori degli strati amorfi (l_a) e/o cristallini (l_c) la densità può discostarsi dal valore medio sia in senso positivo sia in senso negativo, ma non con probabilità identica. Tali fluttuazioni diventano successivamente più frequentemente positive all'aumentare di r , fino a raggiungere un massimo secondario in corrispondenza di una distanza di correlazione coincidente con L , long spacing, ossia la periodicità tipica della morfologia lamellare. Si noti infine che per distanze di correlazione maggiori di L le oscillazioni della funzione di correlazione diventano sempre più smorzate e mediamente centrate intorno a 0, indicando che la densità elettronica per distanze di correlazione molto grandi si assesta intorno al valore medio.

Il valore del long spacing, L , è stato determinato dalla posizione del massimo della curva. In generale, se il grado di cristallinità ottenuto da misure WAXS ($x_{c(WAXS)}$) risulta maggiore del 50%, allora il valore letto dai grafici di figura 2.44 - 2.45 come punto d'intersezione tra la retta che meglio interpola il tratto iniziale della funzione di correlazione e la tangente al minimo corrisponde a l_a ; se invece $x_{c(WAXS)}$ risulta minore del 50% il valore letto corrisponde a l_c . Noto l_a (l_c) il valore di l_c (l_a) viene calcolato come $l_c = L - l_a$ / $l_a = L - l_c$. In generale il valore della distanza di correlazione letto in corrispondenza di tale punto di intersezione corrisponde allo spessore più piccolo dei domini lamellari caratteristico della nanostruttura.

I valori di L , l_a e l_c valutati dalle funzioni di correlazione sono riportati in tabella 2.7 e sono confrontati con quelli ricavati dalla posizione del massimo di intensità delle curve SAXS dopo correzione per il fattore di Lorentz, L_B , l_a^* e l_c^* .

Si osserva che i valori del *long spacing* ricavati con i due metodi sono simili. E' possibile inoltre calcolare il grado di cristallinità lineare attraverso la relazione $x_{c(SAXS)} = l_c / L \cdot 100$.

Si può notare che all'abbassarsi della temperatura, e quindi man mano che la cristallizzazione procede, figure 2.44 - 2.45, la funzione di correlazione presenta una

forma che si discosta sempre di più da quella tipica di una morfologia lamellare ideale bifasica. In particolare per temperature maggiori di 120°C i long spacing osservati si riferiscono essenzialmente alla distanza media tra i domini cristallini di PE, in quanto il contributo da parte dei cristalli di sPP può essere considerato trascurabile. In base a tale ipotesi lo spessore minimo lamellare corrisponde allo spessore dei domini cristallini di PE (l_c), mentre $L-l_c=l_a$ corrisponde allo spessore della fase amorfa e dei domini cristallini di sPP ivi inclusi.

A temperature minori di 120°C il contributo da parte dei domini cristallini di sPP non è più trascurabile e l'interpretazione della funzione di autocorrelazione diventa più complicata.

Tabella 2.7. Valori di long spacing (L_B), spessore dello strato amorfo (l_a^*) e spessore dello strato cristallino (l_c^*) calcolati dalla posizione del massimo d'intensità (q^*) della curva SAXS dopo correzione per il fattore di Lorentz. Long spacing (L), spessore dello strato amorfo (l_a) e dello strato cristallino (l_c) ricavati dalle funzioni di autocorrelazione $p(r)$ di Figura 2.42-2.45.

T (°C)	q_l^* (nm ⁻¹)	L_B (nm)	$x_{C(WAXS)}$ (%)	$l_c^{*(a)}$ (nm)	l_a^* (nm)	L (nm)	l_c (nm)	l_a (nm)	$x_{c(SAXS)}$ (%)
25	0,117	53,7	47	25,2	28,5	49,7	/	/	/
120	0,123	51,1	37	18,9	32,2	51,4	/	/	/
125	0,126	49,9	32	16,0	33,9	49,3	17,3	34,1	34
130	0,126	49,9	19	9,5	40,4	52	16,9	32,8	34

Grado di cristallinità valutato dai profili WAXS di Figura 2.38 ($x_{C(WAXS)}$) e grado di cristallinità lineare calcolato dalle curve SAXS ($x_{c(SAXS)}$) come $l_c/L \cdot 100$.

Nella figura 2.46 viene riportata una possibile interpretazione della funzione di correlazione costruita per il campione PE-*b*-sPP-2 a $T=25^\circ\text{C}$. Tale interpretazione si basa sulle periodicità valutate per il sistema PE-*b*-sPP-2 a T maggiori di 120°C, quando possiamo assumere, con una buona approssimazione, che l'intensità SAXS è essenzialmente dovuta alle fluttuazioni di densità elettronica create dalla formazione di cristalli di PE, mentre il contributo da parte dei cristalli di sPP può essere trascurato. A tali temperature il PE raggiunge dimensioni caratteristiche dei cristalli di ≈ 17 nm. Assumiamo che a 25°C il PE conservi dimensioni caratteristiche di cristalli di quest'ordine di grandezza, per cui il minimo a 22 nm nella funzione di autocorrelazione di figura 2.35 viene interpretato come lo spessore dei domini cristallini di PE. Viene

inoltre assunto che il PE e il sPP non sono miscibili nello stato amorfo, per cui cristalli di PE e di sPP risultano confinati nei corrispondenti domini lamellari. Il massimo della funzione di autocorrelazione di $\approx 8,2$ nm viene interpretato come lo spessore dei domini lamellari di sPP contenenti cristalli di sPP di dimensioni caratteristiche di $\approx 3,5$ nm; ove il valore di 3,5 nm, osservato in figura 2.45, corrisponde allo spessore minimo della morfologia lamellare.

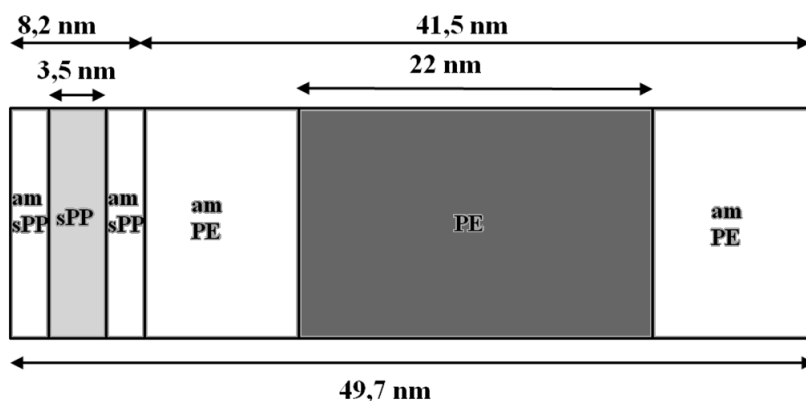


Figura 2.46: Modello che interpreta la funzione di autocorrelazione del campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ a 25°C sulla base delle periodicità delle funzioni di autocorrelazioni costruite.

Si noti che le dimensioni caratteristiche 22 nm a 25°C o 17 nm a 120°C dei cristalli di PE potrebbero corrispondere sia direttamente allo spessore delle lamelle cristalline (figura 2.47 A), sia alle dimensioni di zone di PE contenenti più lamelle (figura 2.47 B). In quest'ultima ipotesi l'intensità SAXS per $q > q_2^*$ (figura 2.35 F) del campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ risente non solo della presenza di domini cristallini di sPP, ma anche dell'eventuale strutturazione dei domini cristallini di PE.

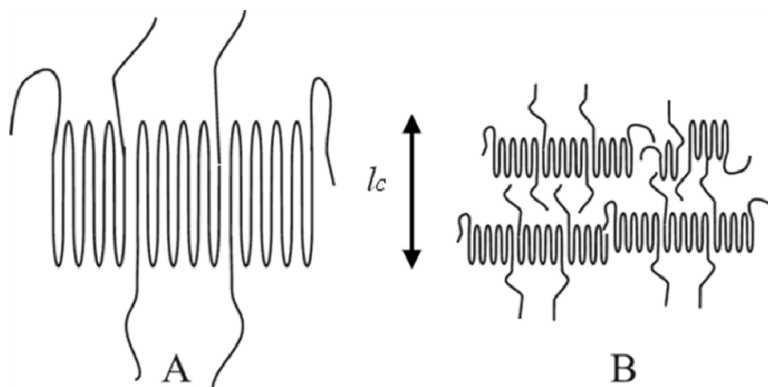


Figura 2.47: Possibili modelli delle zone cristalline di PE che rendono conto della distribuzione delle intensità SAXS su scala $>$ di 15 nm. Per bassi valori di q ($< 2\pi/15 \text{ nm}^{-1}$) non è possibile risolvere le fluttuazioni di densità elettronica all'interno dei domini B e questi appaiono come entità di densità elettronica uniforme.

2.8 Analisi strutturale mediante diffrazione elettronica dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP e PE-*b*-EPR e sPP-*b*-EPR

Nei paragrafi precedenti sono stati descritti i risultati di un'analisi strutturale e termica sui copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP, PE-*b*-EPR e sPP-*b*-EPR; in questo paragrafo e nei successivi verrà riportato lo studio della struttura e morfologia che si sviluppa in film sottili di tali copolimeri, con lo scopo di chiarire la relazione tra architettura molecolare progettata e le nanostrutture ottenibili nelle diverse condizioni di cristallizzazione. In particolare è stata praticata la tecnica della cristallizzazione epitassiale, utilizzando opportuni substrati, per indurre l'orientamento di nanodomini e creare strutture ordinate su scala nanometrica.

La cristallizzazione epitassiale, di cui si è discusso nel Capitolo I, determina la crescita orientata del materiale di deposito su un substrato. Essa si basa su interazioni locali favorevoli tra il materiale di deposito ed il substrato. La ripetizione di queste interazioni in tutto il piano di contatto implica una qualche forma di corrispondenza dei reticoli. Quindi, prima di procedere allo studio morfologico di film orientati dei nostri campioni mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM), nel presente capitolo si vuole chiarire le relazioni di epitassia esistenti tra i blocchi cristallini dei copolimeri PE-*b*-sPP e PE-*b*-EPR e i diversi substrati utilizzati in questo lavoro. A tale scopo sono stati preparati film sottili orientati (spessore ≈ 30 nm) dei copolimeri PE-*b*-sPP e PE-*b*-EPR, ottenuti per casting e successiva cristallizzazione epitassiale, per studiarli mediante diffrazione elettronica (ED).

2.8.1. Preparazione del campione

Sono state preparate soluzioni dei campioni allo 0,5% in peso, utilizzando come solvente *p*-xilene nel caso dei copolimeri PE-*b*-EPR e toluene nel caso dei copolimeri PE-*b*-sPP. Successivamente film sottili dei campioni sono stati ottenuti mediante evaporazione del solvente su vetrino ad una temperatura di circa 40 °C. Sul film sottile così ottenuto (di spessore compreso tra i 30 e 50 nm) sono stati aggiunti cristalli preformati di un *substrato* ed il vetrino è stato portato ad una temperatura intermedia tra quella di fusione del polimero e di sublimazione dei cristalli di *substrato*. Avvenuta la fusione del polimero, il vetrino è stato portato immediatamente a una temperatura inferiore alla temperatura di cristallizzazione del campione. In questa maniera abbiamo

ottenuto una cristallizzazione epitassiale del campione sui cristalli di *substrato* scelto. I substrati utilizzati per questi campioni sono *para*-terfenile e acido *para*-clorobenzoico. Il substrato organico è stato poi eliminato dal sistema mediante lavaggi con etanolo bollente, nel caso di acido *para*-clorobenzoico, con acetone bollente nel caso di *para*-terfenile, lasciando un sottile film di polimero con l'impronta dei cristalli di substrato e con la superficie di contatto esposta. Successivamente il film viene sottoposto ad un processo di carbonatatura che consiste nel depositare mediante evaporazione termica uno strato di carbone sul film del copolimero. Per distaccare il film dal substrato di vetro sono state depositate delle gocce di acido poliacrilico sullo strato di carbone. Dopo 24 h esso indurisce e aderisce perfettamente al film. Tramite l'ausilio di un bisturi l'acido poliacrilico è stato staccato dal vetro trascinando con se parte del film polimerico. Quest'ultimo è stato recuperato immergendo lo strato di acido poliacrilico e film copolimerico in acqua bidistillata con lo strato di acido acrilico a contatto con l'acqua. L'acqua, infatti, favorisce la dissoluzione dell'acido e quindi il recupero del copolimero che, insolubile in acqua, galleggia sul pelo libero del liquido. Il film è stato raccolto per *fishing* sulla *grid* del microscopio.

Si noti che nel presente contesto i cristalli organici utilizzati sono denominati "substrato" piuttosto impropriamente, dal momento che, nella procedura utilizzata, essi sono depositati sulla superficie del film polimerico fuso.⁵² Tuttavia tale denominazione è giustificata dal fatto che essi agiscono come un vero e proprio substrato nel direzionare la cristallizzazione del sPP e del PE e nell'indurre l'orientazione preferenziale dei nanodomini di sPP, PE ed EPR.

Nei campioni per i quali è stata praticata una *gold decoration*, che consente di decorare la superficie del campione con piccole particelle d'oro (3-8 nm), la procedura è stata identica, con la sola differenza che la deposizione del film sottile di carbonio viene effettuata dopo aver depositato sullo stesso vetrino le particelle di oro, per riscaldamento di un filamento di oro ad alta temperatura in un evaporatore attraverso un processo di evaporazione e condensazione. Tale processo viene effettuato sotto vuoto spinto, 5×10^{-5} mbar, posizionando il campione a circa 15 cm (in modo da evitare la fusione del campione) dal filamento di oro, il quale è avvolto ad un filamento di tungsteno. Si opera per pochi secondi (2-3 s) utilizzando una tensione di 10 V e una corrente di 10 A. Il sistema adoperato è un apparato Edwards E306A thermal evaporator. Le condizioni sperimentali adoperate sono state ottimizzate in maniera da

garantire che la quantità di Au (circa 2,5 mg) e lo spessore di Au depositato sul campione consenta di evidenziare meglio i parametri morfologici rilevanti del campione in esame.

Di seguito sono riportati i patterns di diffrazione elettronica dei diversi campioni .

2.9 Diffrazione elettronica di film di PE-*b*-sPP-2 e PE-*b*-sPP-6 cristallizzati utilizzando *para*-terfenile come substrato

Nella tabella 2.8 sono riportate alcune caratteristiche strutturali del *para*-terfenile (3Ph). I cristalli singoli di 3Ph, come per la maggior parte degli idrocarburi aromatici, sono piatti e a forma di losanga. Le facce basali delle losanghe corrispondono ai piani cristallografici (001) mentre le facce laterali di accrescimento corrispondono ai piani (110) nelle normali condizioni di cristallizzazione da soluzione. Si noti (tabella 2.8) che il 3Ph ha una cella elementare la cui geometria è vicina a quella ortorombica (monoclina con $\beta=91,9^\circ$). Dal momento che il piano di giacitura dei cristalli di 3Ph è il piano basale, tutti i piani $hk0$ sono quasi paralleli al fascio elettronico, cioè sono in posizione di diffrazione, il che consente di individuare con maggiore facilità le direzioni cristallografiche.⁵³

Tale substrato è stato scelto sia per la sua temperatura di fusione superiore a quella dei campioni in esame in questo lavoro, sia per la favorevole corrispondenza bidimensionale del suo reticolo con quello del PE e dell'sPP.

Tabella 2.8 Parametri della cella elementare, a , b e c , alcune distanze di ripetizione d'interesse e temperatura di fusione, T_m , del 3Ph.

T_m (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)	Distanza intermolecolare lungo $\langle 110 \rangle$ (Å)	Distanza tra i piani (110) (Å)
210	8,08	5,60	13,59	91,9	4,91	4,60

In letteratura è noto che la crescita epitassiale sul 3Ph del sPP porta alla formazione della forma I con faccia di contatto bc del sPP (figura 2.48 A). Si verifica infatti che gli assi a_{3Ph} (= 8,08 Å) e b_{3Ph} (= 5,60 Å) della cella ortorombica del 3Ph hanno valori all'incirca uguali degli assi c_{sPP} (= 7,40 Å) e b_{sPP} (= 5,60 Å) della forma I del sPP. La

quasi coincidenza di tali periodicità reticolari, induce la formazione di cristalli singoli di sPP con gli assi c paralleli alla superficie di giacitura, come mostrato in figura 2.48 A.

Questo tipo di giacitura da parte dei cristalli singoli dei polimeri viene denominato “edge-on” (asse c dei cristalli di sPP nel piano di giacitura), e si manifesta solo in opportune condizioni (i.e. per effetti di campi meccanici esterni) o utilizzando “supporti” scelti *ad hoc*, come nel nostro caso.

É noto, inoltre, che la crescita epitassiale del PE sul 3Ph porta alla formazione della forma stabile ortorombica del PE. Tale forma presenta infatti una periodicità corrispondente a quella caratteristica del substrato. Il piano di contatto selezionato è proprio quello con distanza intercatena più vicino a quella caratteristica del substrato cioè il piano (110) del PE per il quale la periodicità intercatena è di 4.45\AA , coincidente con la distanza di $4,6\text{\AA}$ tra i piani (110) del substrato (figura 2.48 B)

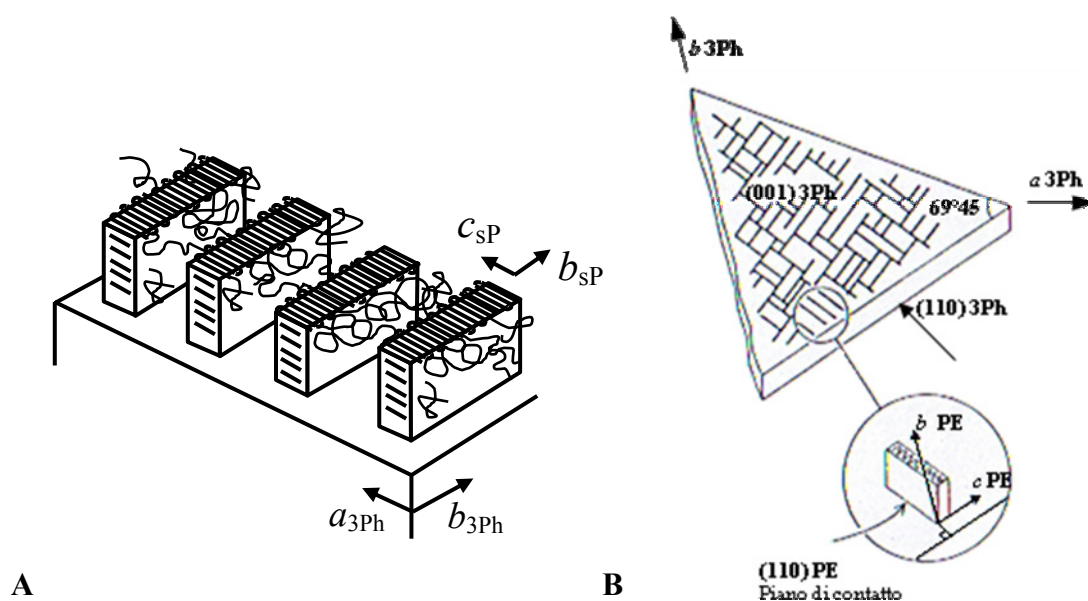


Figura 2.48: a) Cristalli singoli lamellari di sPP adagiati “edge-on” sul piano di giacitura. b) Cristalli singoli lamellari di PE adagiati “edge-on” sul piano di giacitura. Sono indicati i piani di contatto tra la cella ortotorombica del substrato 3Ph con il PE e con il sPP.

La morfologia risultante del PE in seguito a crescita epitassiale sul 3Ph è quella di lamelle che giacciono edge-on e orientate in due direzioni aventi tra loro un angolo di $\approx 70^\circ$.⁵³

Infine è nota l’esistenza di una relazione epitassiale anche tra il PE e sPP. Il PE cristallizza epitassialmente sui cristalli singoli di sPP secondo due orientazioni

preferenziali. In figura 2.49 è riportata l'immagine di diffrazione TEM di un film composito sPP/PE associata ad una sua rappresentazione schematica.⁵⁴

I piani di contatto tra i cristalli di forma I del sPP e quelli del PE sono $(100)_{sPP}$ e $(110)_{PE}$ rispettivamente. Gli assi c dei cristalli di PE nelle due orientazioni formano un angolo di 74° . Inoltre la direzione reticolare $[021]_{sPP}$ dei cristalli di sPP è circa parallela alla direzione $[001]_{PE}$ del PE. Pertanto, le relazioni di epitassia tra il PE e sPP possono essere riassunte come segue: $(110)_{PE} // (100)_{sPP}$ e $c_{PE} // [021]_{sPP}$.

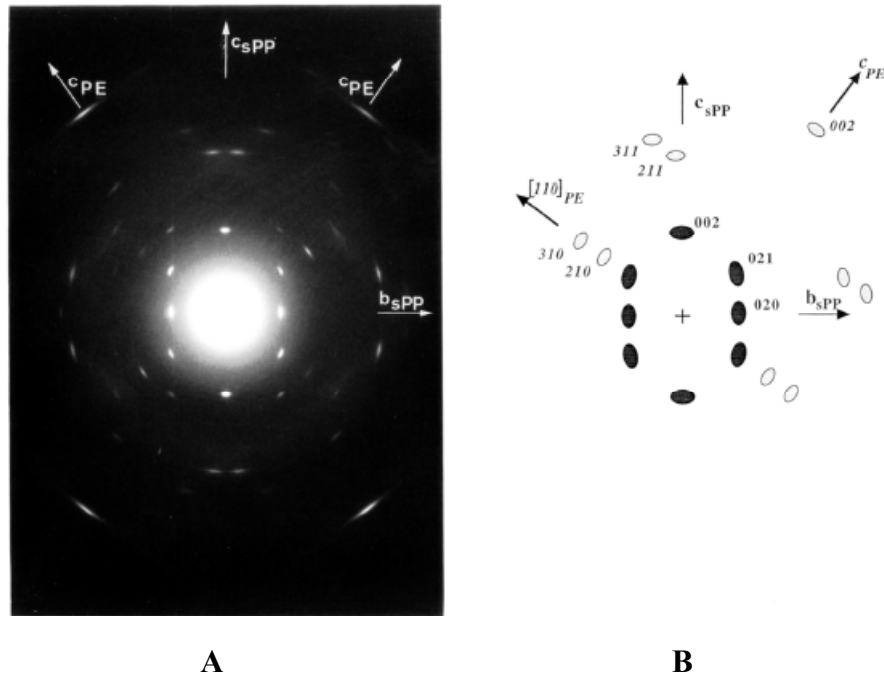


Figura 2.49: **A)** Pattern di diffrazione di un film composito PE/sPP. Si può notare la singola orientazione dell'asse di catena del sPP (c_{sPP}) e le due orientazioni (c_{PE}) a 37° rispetto all'asse c_{sPP} . **B)** Rappresentazione schematica del pattern riportato in A. Per semplicità qui è riportata solo una delle due possibili orientazioni del PE.⁵⁴

Nelle figure 2.50 e 2.51 sono riportate le immagini di diffrazione elettronica di film orientati dei copolimero PE-*b*-sPP-2 e PE-*b*-sPP-6 ottenuti per cristallizzazione epitattica su cristalli di *para*-terfenile (3Ph).

Per ogni pattern di diffrazione sono stati indicizzati gli spots osservati, indicando quindi i piani in diffrazione ad essi associati, e sono state indicate le direzioni degli assi delle celle elementari del PE e del sPP.

Le immagini di diffrazione elettronica, data la lunghezza d'onda del fascio elettronico, possono essere considerate una fotografia del reticolo reciproco. Per indicizzare i diversi spots sono stati valutati i diametri delle circonferenze su cui essi si trovano, D . Successivamente mediante la relazione $D = K/d_{hkl}$, noto il valore di K , è stato calcolata

la distanza interplanare sperimentale dei piani (hkl), d_{oss} . Infine confrontando tale distanza con quelle caratteristiche dei cristalli di PE e sPP riportate in letteratura (tabelle 2.9-2.10), è stato possibile indicizzare gli spots presenti nel pattern di diffrazione. Il valore di K è una costante che dipende dal setting strumentale del microscopio elettronico, dalla corrente, dal voltaggio di accelerazione degli elettroni, dalla distanza campione detector e dal rapporto di scala adoperato per la stampa delle immagini di diffrazione collezionate al TEM. Pertanto il valore di K deve essere valutato per ogni immagine di diffrazione, caso per caso. Nel caso del campione PE-*b*-sPP-2, per il quale è stata praticata la gold decoration, è stato scelto come standard interno l'oro. In particolare gli anelli I, II, III e IV indicati nel pattern di diffrazione in figura 2.50 si riferiscono ai piani cristallografici $(111)_{Au}$, $(200)_{Au}$, $(220)_{Au}$ e $(311)_{Au}$ dell'Au.

Nel caso del campione PE-*b*-sPP-6 invece è stato usato un metodo trial and error, cioè sono state fatte a priori delle ipotesi sugli indici e natura degli spot di diffrazione per valutare K .

Nell'indicare la direzioni degli assi è stata utilizzata la notazione a, b, c invece di a^*, b^*, c^* poiché sia il PE che il sPP cristallizzano secondo un reticolo ortorombico. Quindi le direzioni degli assi del reticolo diretto coincidono con quelle degli assi del reticolo reciproco.

Dalle immagini ED di figura 2.50 e 2.51 si nota la presenza di riflessi attribuibili sia a cristalli di sPP sia a cristalli di PE. Ciò indica che entrambi i blocchi dei copolimeri PE-*b*-sPP cristallizzano sul supporto 3Ph. In particolare la presenza dei riflessi $(002)_{sPP}$, $(020)_{sPP}$ e $(021)_{sPP}$ caratteristici della foma I del sPP indica che i cristalli di sPP sono orientati edge-on sul piano di osservazione e che i piani cristallografici esposti sono quelli (100) .

Tale tipo di orientazione è quella che ci si aspetta nel caso di cristallizzazione epitattica del sPP su 3Ph ed è simile a quella osservata per un campione di omopolimero sPP su detto supporto nel riferimento 90. Oltre ai riflessi del sPP le immagini ED di figura 2.50 e 2.51 mostrano alcuni riflessi caratteristici del PE, di cui i più forti sono coppie di riflessi con indici 002 appartenenti a cristalli di PE in due orientazioni diverse. Tali orientazioni corrispondono a cristalli con gli assi di catena (c) inclinati di 36° rispetto all'asse di catena del sPP (c_{sPP}). Si nota inoltre la presenza di riflessi equatoriali $(210)_{PE}$ e $(310)_{PE}$ del PE in posizioni circa collineari con i riflessi $(021)_{sPP}$ in figura 2.51. Dal momento che i piani $(210)_{PE}$ e $(310)_{PE}$ sono in diffrazione, un piano comune circa

normale ad esse, il piano (110), dovrebbe corrispondere al piano di contatto con il substrato 3 Ph. Questa situazione è simile a quella che si verifica per cristallizzazione epitattica dell'omopolimero PE su 3Ph nel riferimento 89 e su sPP nel riferimento 90. La presenza di riflessi $(110)_{PE}$ e $(120)_{PE}$ nel caso del copolimero PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE}=49\%$) in figura 2.50 e nel copolimero PE-*b*-sPP-6 ($f_{PE}=27\%$) in figura 2.51 indica che i cristalli di PE sono inclinati e/o avvolti a spirale probabilmente intorno all'asse b^{58} (schema 2.1) per cui entrano in diffrazione anche piani non perfettamente normali al piano di contatto col substrato. Si noti inoltre che in figura 2.50 e 2.51 l'angolo formato tra gli assi c del PE per i cristalli nelle due orientazioni è di 72° ed è quindi intermedio tra quello che si formerebbe se il PE crescesse epitassialmente su 3Ph($\approx 70^\circ$) o sul sPP($\approx 74^\circ$).

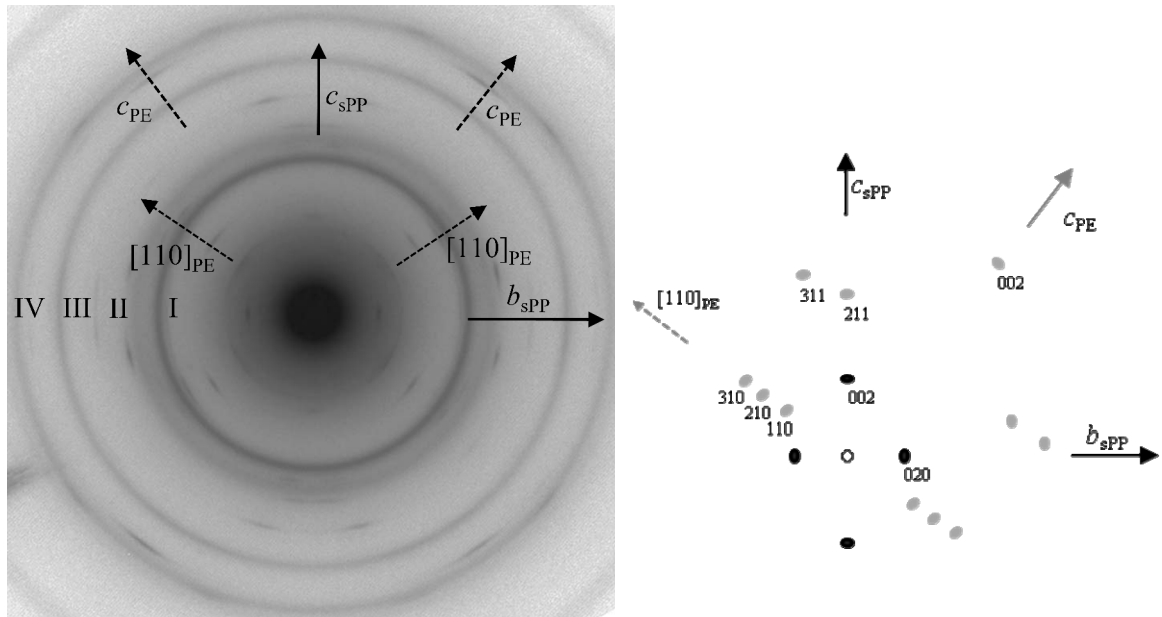


Figura 2.50: Immagine di diffrazione elettronica di un film sottile di PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE}= 49\%$) cristallizzato epitassialmente su 3Ph. A sinistra è riportata una rappresentazione schematica dell'immagine di diffrazione in cui sono indicati i piani in diffrazione associati ai diversi spots e la direzione degli assi delle celle elementari del PE e del sPP. Per semplicità si fa riferimento a una sola orientazione del PE.

È importante sottolineare che dal momento che nel paragrafo 2.5.2 si è visto che il PE e sPP cristallizzano quasi simultaneamente in cristallizzazioni non isoterme, sebbene le condizioni di cristallizzazione adoperate per la preparazione dei campioni per l'analisi ED sia differente, ci aspettiamo che anche in questo caso la cristallizzazione dei due blocchi avvenga quasi simultaneamente. Pertanto non è possibile stabilire se la crescita

epitassiale del PE avvenga sul substrato organico o viceversa sui cristalli di sPP che si formano per primi per via epitattica su 3Ph. In entrambi i casi infatti si avrebbe un'unica orientazione per i cristalli di sPP e una duplice orientazione per i cristalli di PE.

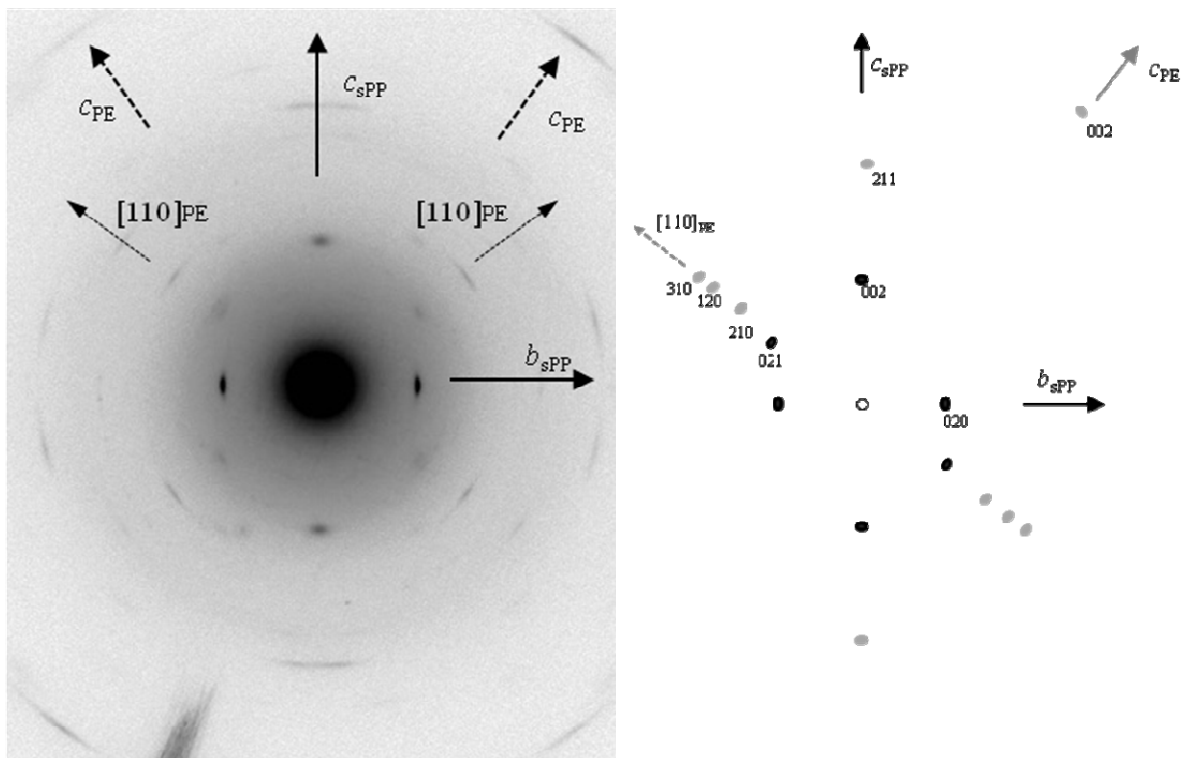
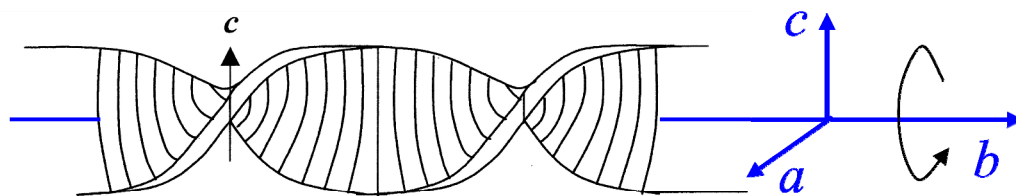


Figura 2.51: Immagine di diffrazione elettronica di un film sottile di PE-b-sPP-6 ($f_{PE} = 27\%$) cristallizzato epitassialmente su 3Ph. A sinistra è riportata una rappresentazione schematica dell'immagine di diffrazione in cui sono indicati i piani in diffrazione associati ai diversi spots e la direzione degli assi delle celle elementari del PE e del sPP. Per semplicità si fa riferimento a una sola orientazione del PE.



Schema 2.1: Modello di cristallo lamellare di PE ritorto ad elica intorno all'asse b . Gli stems delle catene di PE sono perpendicolari ai piani basali delle lamelle.

Una possibile ipotesi, valida soprattutto per il campione PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE}=49\%$), basata sul fatto che la velocità cristallizzazione del PE in condizioni non isoterme è in generale maggiore di quella del sPP, è che il PE inizialmente cristallizzi in maniera epitattica rispetto al substrato 3Ph. Successivamente si verifica anche una crescita epitassiale del sPP sul 3Ph e/o PE, nonché del PE residuo sul sPP.

Le relazioni di epitassia tra i blocchi cristallini di PE e sPP e il substrato 3Ph sono riassunte di seguito:

$$(100)_{sPP} // (001)_{3Ph} // (110)_{PE} ;$$

$$b_{sPP} // b_{3Ph} ; c_{sPP} // a_{3Ph}$$

$$c_{PE} // [021]_{sPP}.$$

Tabella 2.9 Distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica (d_{oss}) per il campione PE-*b*-sPP-2 ottenuto per cristallizzazione epitattica utilizzando un substrato organico 3Ph, e confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett})^{23,40,55}.

D (mm)	$1/d_{oss}$ (Å)	d_{oss} (Å)	$d_{lett}(PE)^{40}$ (Å)	$d_{lett}(sPP)^{23}$ (Å)	$d_{lett}(Au)^{55}$ (Å)	hkl
43	0,184	5,43	/	5,57	/	$(020)_{sPP}$
58	0,248	4,03	4,102	/	/	$(110)_{PE}$
65	0,278	3,59	/	3,7	/	$(002)_{sPP}$
81	0,347	2,88	2,956	/	/	$(210)_{PE}$
107,5	0,460	2,17	2,203	/	/	$(310)_{PE}$
125	0,535	1,87	1,924	/	/	$(211)_{PE}$
145	0,621	1,61	1,663	/	/	$(311)_{PE}$
189,5	0,811	1,23	1,27	/	/	$(002)_{PE}$
I 103	0,441	2,27	/	/	2,355	$(111)_{Au}$
II 156	0,668	1,50	/	/	1,44	$(200)_{Au}$
III 196,5	0,841	1,19	/	/	1,23	$(220)_{Au}$

Tabella 2.10 Distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica (d_{oss}) per il campione PE-*b*-sPP-6 ottenuto per cristallizzazione epitattica utilizzando un substrato organico 3Ph. e confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett}).^{23,40,55}

D /mm	$1/d_{oss}$ /Å	d_{oss} /Å	$d_{lett}(PE)^{40}$ /Å	$d_{lett}(sPP)^{23}$ /Å	hkl
63	0,180	5,55	/	5,57	(020) _{sPP}
94	0,269	3,72	/	3,7	(002) _{sPP}
79	0,226	4,42	/	4,46	(021) _{sPP}
118	0,338	2,96	2,956	/	(210) _{PE}
144	0,412	2,43	2,340	/	(120) _{PE}
158	0,452	2,21	2,203	/	(310) _{PE}
182	0,521	1,91	1,924	/	(211) _{PE}
278	0,796	1,26	1,27	/	(002) _{PE}

2.10 Diffrazione elettronica di film di PE-*b*-sPP-2 e PE-*b*-EPR-4 cristallizzati utilizzando acido *para*-clorobenzoico come substrato

Le molecole di acido *para*-clorobenzoico (CBA) formano dimeri centrossimetrici mediante legami a idrogeno. Tali dimeri si organizzano in stack formando delle celle elementari a geometria triclina. Le caratteristiche principali dei cristalli singoli di CBA sono riportate in tabella 2.11.⁵⁶

Tabella 2.11 Parametri della cella elementare, a b c α β γ , e temperatura di fusione, T_m , del CBA.

T_m (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
201	3,86	6,227	14,392	86,69	100,12	91,32

I cristalli singoli di CBA si dispongono generalmente flat, con la faccia basale parallela alla superficie di giacitura. Nella figura 2.52 sono indicati i piani associati alle facce di tal cristalli singoli.

Nonostante nel presente lavoro il CBA si sia rivelato un ottimo substrato per orientare le lamelle di PE ed sPP, non sono molte le informazioni presenti in letteratura relative all'utilizzo di tale substrato per la crescita epitassiale. Per avere dei riferimenti in

letteratura bisogna quindi considerare l'acido benzoico in quanto è noto che i suoi derivati inducono epitassie simili nei polimeri.

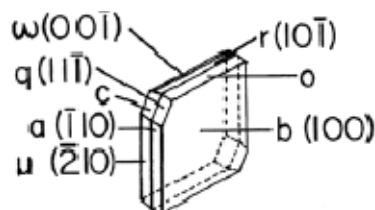


Figura 2.52: Cristallo singolo di CBA. Le facce osservate e indicizzate da Steinmetz.⁵⁶

L'acido benzoico ha una cella monoclinica con assi $a=5,52\text{\AA}$, $b=5,14\text{\AA}$ e $c=21,9\text{\AA}$ e $\beta=97^\circ$. Come per il CBA, l'acido benzoico è presente nei cristalli come dimeri legati da legami da idrogeno. La struttura è descrivibile in termini di strati consecutivi lungo c contenenti le parti polari delle molecole (date dai gruppi carbonilici) alternate alle parti apolari (costituite dagli anelli benzenici). La faccia di contatto con composti polimerici dovrebbe essere quindi data dagli anelli benzenici.⁵⁷

È noto che il PE cristallizzato su acido benzoico forma lamelle disposte edge-on e orientate lungo l'asse b dei cristalli flat-on di acido benzoico. Le relazioni di epitassia esistenti tra PE e acido benzoico(BA) sono $(100)_{PE} // (001)_{BA}$ e $c_{PE} // a_{BA}$.

Per analizzare le relazioni di epitassia tra i campioni PE- b -sPP-2 e CBA verranno considerati prima sistemi più semplici aventi un solo blocco cristallino che può orientarsi su CBA. Verrà quindi mostrato prima il pattern di diffrazione relativo ad un campione di omopolimero sPP (figura 2.53), poi quello relativo al campione PE- b -EPR-4 con $f_{PE}=16\%$ per il quale cristallizza solo il blocco PE (figura 2.55), ed infine il pattern di diffrazione elettronica relativo al campione PE- b -sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ (figura 2.56).

Le immagini di diffrazione relative ai vari campioni sono state indicizzate seguendo la stessa procedura riportata nel paragrafo precedente. I risultati ottenuti per i copolimeri PE- b -EPR-4 e PE- b -sPP-2 sono riassunti nelle tabelle 2.13 e 2.14.

Dalle immagini in diffrazione si osserva che anche in questi casi si ha la formazione di cristalli singoli di sPP e di PE che giacciono edge-on, cioè con gli assi c paralleli alla superficie di giacitura. In particolare dall'immagine di diffrazione riportata in figura 2.53, nel caso dell'omopolimero sPP, si osserva che questo cristallizza sul CBA secondo due orientazioni, con angolo tra gli assi c delle catene di sPP di 70° . Da ciò è

possibile ipotizzare che il piano di contatto tra sPP e CBA è il piano $(100)_{\text{sPP}} // (001)_{\text{CBA}}$.

È possibile spiegare le due diverse orientazioni dei cristalli di sPP ipotizzando la relazione di epitassia tra sPP e CBA illustrata in figura 2.54. Da tale figura si nota che le distanze tra i piani $(01\bar{1})_{\text{sPP}}$ del sPP nella forma I limite ordinata ($b=11,2\text{\AA}$) è pari a $6,2\text{\AA}$, ed è coincidente con l'asse $b=6,224\text{\AA}$ del CBA (vedi tabella 5.4).

Dal momento che i piani $(01\bar{1})_{\text{sPP}}$ e $(011)_{\text{sPP}}$ sono inclinati di 34° rispetto all'asse b del sPP, e formano un angolo di $\approx 70^\circ$ tra loro, la relazione di epitassia $\{011\} \perp b_{\text{CBA}}$ potrebbe rendere conto delle due orientazioni osservate. Il fatto che nelle immagini ED del sPP di figura 2.53 il riflesso con indici 011 non è osservabile, è probabilmente dovuto al fatto che i cristalli risultano in una modificazione cristallina vicina alla forma I limite disordinata, per la quale i riflessi 011 sono assenti o troppo deboli come intensità.

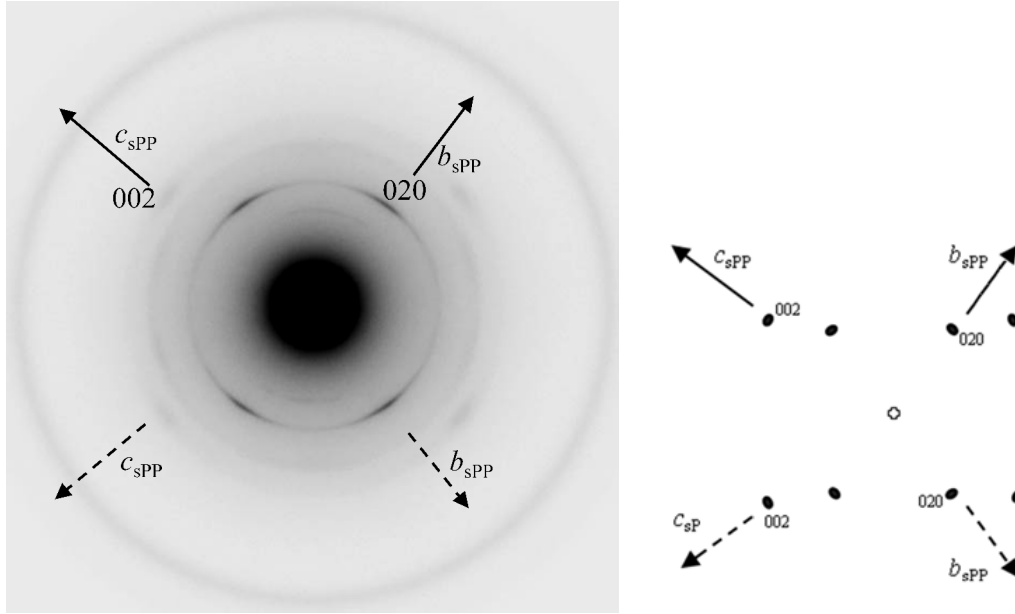


Figura 2.53: Immagine di diffrazione elettronica di un film sottile di sPP cristallizzato epitassialmente su CBA. A sinistra è riportata una rappresentazione schematica dell'immagine di diffrazione in cui sono indicati i piani in diffrazione associati ai diversi spots e la direzione degli assi delle celle elementari del sPP.

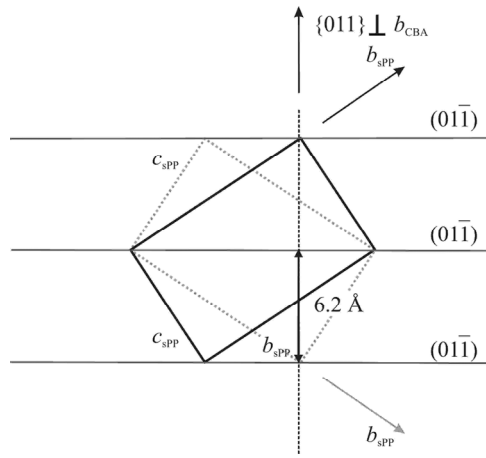


Figura 2.54: Schema delle orientazioni relative dei cristalli di sPP rispetto al substrato CBA in cui i piani $\{011\}$ si orientano perpendicolarmente all'asse b_{CBA} del substrato. Infatti $d_{011}(sPP) = 6,22 \text{ \AA} \approx b_{CBA}$.

Per quanto riguarda il copolimero PE-*b*-sPP-4 con $f_{PE}=16\%$, per il quale cristallizza solo il blocco etilenico, si osserva un'unica orientazione dei cristalli. In particolare si nota la coppia di riflessi $(002)_{PE}$ che indica che gli assi c del PE sono verticali nella figura 2.55. Sono anche presenti i riflessi $(110)_{PE}$, $(210)_{PE}$ e $(020)_{PE}$ sul piano equatoriale, e i riflessi $(211)_{PE}$ e $(311)_{PE}$ sulla prima linea di strato (tabella 2.12). L'assenza del forte riflesso $(200)_{PE}$ sull'equatore e la presenza del riflesso $(020)_{PE}$

indica che probabilmente i cristalli di PE sono orientati con i piani $(100)_{PE}$ paralleli alla superficie di giacitura dei cristalli. Il fatto che compaiono i riflessi $(110)_{PE}$, $(210)_{PE}$ sull'equatore e $(211)_{PE}$ e $(311)_{PE}$ sul I strato, potrebbe essere dovuto al fatto che i cristalli lamellari di PE sono inclinati e/o avvolti a spirale intorno all'asse b (schema 2.2), per cui entrano in diffrazione anche piani non perfettamente normali al piano di contatto con il substrato. In mancanza di dati di letteratura, e di sufficienti dati sperimentali ED relativi a cristalli singoli di PE su CBA non ancora rimosso, non azzardiamo alcuna relazione di epitassia tra CBA e PE, a parte la relazione tra i piani di giacitura $(100)_{PE} // (001)_{CBA}$ simile a quella che si verifica per il PE su acido benzoico.⁵⁷ Nel caso del copolimero PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE} = 49\%$), in cui entrambi i blocchi sono cristallizzabili, le immagini ED (figura 2.56) possono considerarsi come date dalla sovrapposizione delle immagini ED di cristalli del solo sPP e del solo PE (figura 2.53 e 2.55) ottenuti sul substrato CBA. In particolare si osserva un'unica orientazione per i cristalli di PE. Per il PE si notano in particolare i riflessi $(002)_{PE}$ lungo la verticale, i riflessi $(110)_{PE}$, $(210)_{PE}$, $(020)_{PE}$ e $(310)_{PE}$ sull'equatore e $(211)_{PE}$ e $(311)_{PE}$ sul primo strato (tabella 2.12). Pertanto anche in questo caso i piani di contatto del PE e substrato sono presumibilmente $(100)_{PE}$ per il PE e $(001)_{CBA}$ per il CBA.

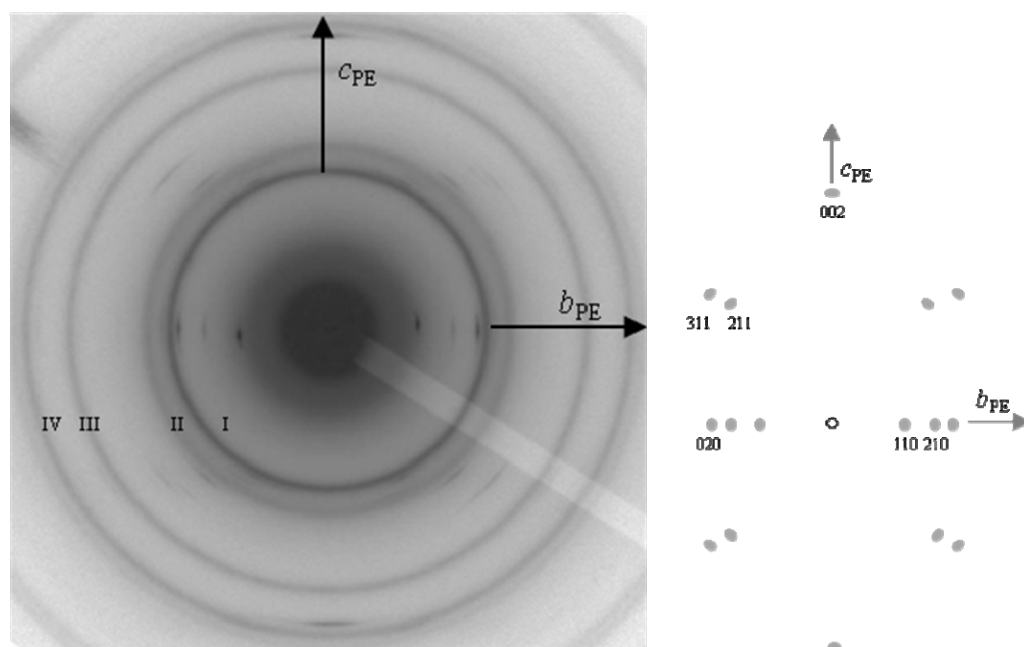


Figura 2.55: Immagine di diffrazione elettronica di un film sottile di PE-*b*-EPR-4 $f_{PE}=16\%$ cristallizzato epitassialmente su CBA. A sinistra è riportata una rappresentazione schematica dell'immagine di diffrazione in cui sono indicati i piani in diffrazione associati ai diversi spots e la direzione degli assi delle celle elementari del PE.

Per quanto riguarda il blocco sPP, si nota una duplice orientazione. In particolare i riflessi del sPP presenti in figura 2.56 per ciascuna orientazione dei cristalli sono la coppia $(020)_{\text{sPP}}$. Ciò indica che gli assi b_{sPP} di tali cristalli sono inclinati di $\approx 70^\circ$ tra loro come nel caso del sPP omopolimero (figura 2.53). Pertanto se assumiamo la medesima relazione di epitassia di figura 2.54 tra sPP e substrato è possibile ipotizzare che i piani $\{011\}_{\text{sPP}}$ del sPP sono paralleli all'asse b del PE, come mostrato nello schema di figura 2.57.

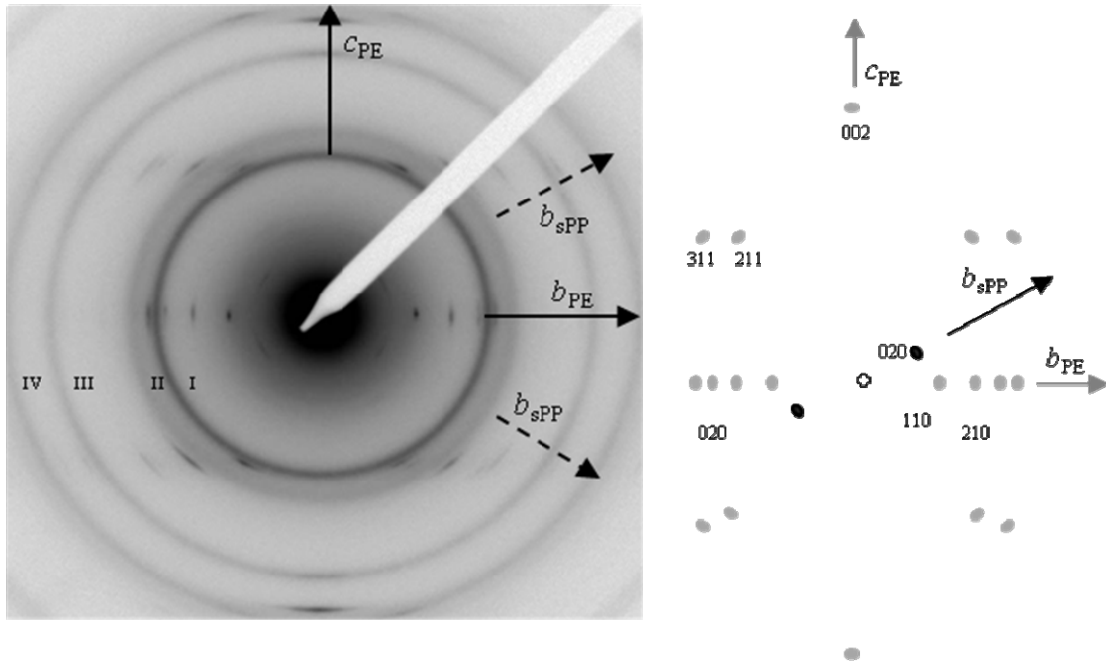


Figura 2.56: Immagine di diffrazione elettronica di un film sottile di PE-b-sPP-2 ($f_{\text{PE}} = 49\%$) cristallizzato epitassialmente su CBA. A sinistra è riportata una rappresentazione schematica dell'immagine di diffrazione in cui sono indicati i piani in diffrazione associati ai diversi spots e la direzione degli assi delle celle elementari del PE e del sPP. Per semplicità si fa riferimento a una sola orientazione del sPP.

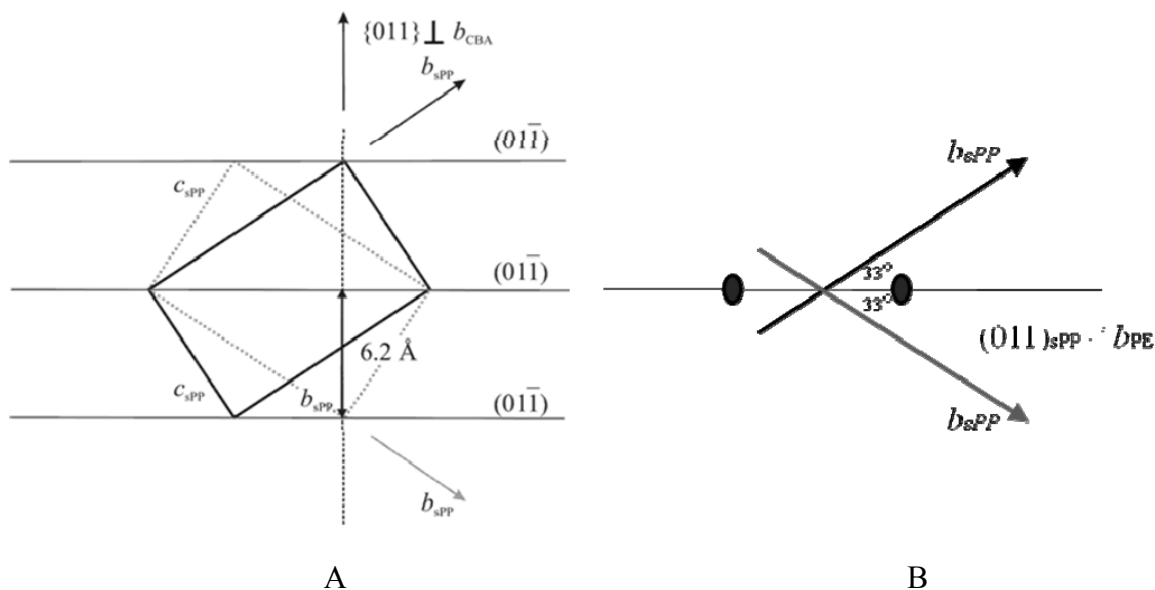


Figura 2.57: A) Schema delle orientazioni relative dei cristalli di sPP rispetto al substrato CBA in cui i piani $\{011\}$ si orientano perpendicolarmente all'asse b_{CBA} del substrato. B) Orientazione relativa dei cristalli di PE rispetto a sPP e quindi rispetto al substrato CBA.

Tabella 2.12 Distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica (d_{oss}) per il campione PE-*b*-EPR-4 ottenuto per cristallizzazione epitattica utilizzando un substrato organico CBA. e confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett}).
23,40,55

D (mm)	$1/d_{oss}$ (Å)	d_{oss} (Å)	$d_{lett}(PE)^{40}$ (Å)	$d_{lett}(Au)^{55}$ (Å)	hkl
38,5	0,240	4,16	4,102	/	$(110)_{PE}$
53,5	0,334	2,99	2,956	/	$(210)_{PE}$
64,5	0,403	2,48	2,467	/	$(020)_{PE}$
83	0,518	1,93	1,924	/	$(211)_{PE}$
96	0,600	1,67	1,663	/	$(311)_{PE}$
126	0,787	1,27	1,27	/	$(002)_{PE}$
68	0,425	2,35	/	2,355	$(111)_{Au}$
78,5	0,490	2,04	/	2,039	$(200)_{Au}$
111	0,693	1,44	/	1,442	$(220)_{Au}$
130	0,812	1,23	/	1,230	$(311)_{Au}$

Tabella 2.13 Distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica (d_{oss}) per il campione PE-*b*-sPP-2 ottenuto per cristallizzazione epitattica utilizzando un substrato organico CBA. e confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett}).
23,40,55

D (mm)	$1/d_{oss}$ (Å)	d_{oss} (Å)	$d_{lett}(PE)^{40}$ (Å)	$d_{lett}(sPP)^{23}$ (Å)	$d_{lett}(Au)^{55}$ (Å)	hkl
37,5	0,168	5,95	/	5,57	/	(020) _{sPP}
54	0,242	4,13	4,102	/	/	(110) _{PE}
74	0,332	3,01	2,956	/	/	(210) _{PE}
89,5	0,401	2,49	2,467	/	/	(020) _{PE}
99	0,444	2,25	2,203	/	/	(310) _{PE}
104	0,466	2,14	2,050	/	/	(220) _{PE}
116	0,520	1,92	1,924	/	/	(211) _{PE}
129	0,579	1,73	1,720	/	/	(121) _{PE}
133	0,596	1,68	1,663	/	/	(311) _{PE}
160,5	0,720	1,39	1,379	/	/	(031) _{PE}
175	0,785	1,27	1,27	/	/	(002) _{PE}
I 95	0,426	2,35	2,355	/	2,355	(111) _{Au}
II 109	0,489	2,05	2,039	/	2,039	(200) _{Au}
III	0,695	1,44	1,442	/	1,442	(200) _{Au}
IV 183,5	0,823	1,22	1,230	/	1,230	(220) _{Au}

2.11 Diffrazione elettronica di film del campione sPP-*b*-EPR-1 cristallizzati utilizzando *para*-terfenile come substrato

Nel presente paragrafo, viene analizzata la possibilità di ottenere nanodomini ordinati ed orientati su larga scala, utilizzando cristallizzazione epitattica su substrato 3Ph nel caso del copolimero a blocchi sPP-*b*-EPR-1

Dalle immagine ED di figura 2.58 si nota la presenza di riflessi attribuibili ai cristalli di sPP. Anche in questo caso, infatti, i cristalli singoli di sPP in forma I giacciono “edge-on” (figura 4.4) con il piano c^*-b^* parallelo al piano di giacitura. Tuttavia la presenza di riflessi $0kl$ con k dispari (figura 2.58 e tabella 2.14) indica che in questo caso vengono ottenute modificazioni ordinate di forma I del sPP molto vicine a quelle limite ordinata.

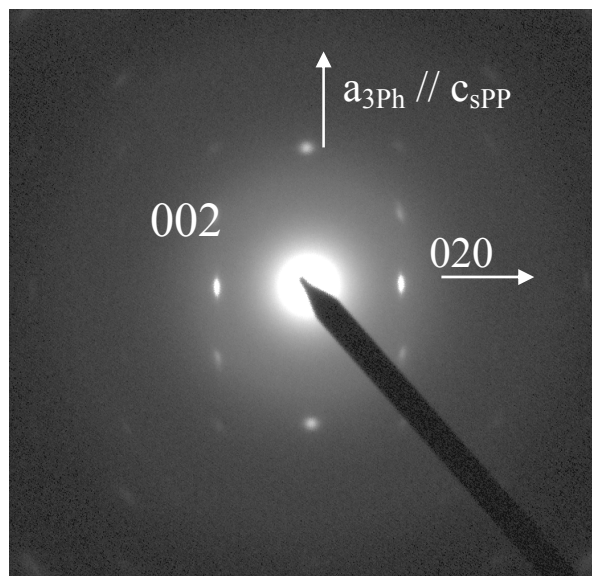


Figura 2.58: Immagine di diffrazione elettronica di un cristallo singolo di sPP ottenuto per cristallizzazione epitattica utilizzando un substrato organico 3Ph in un film sottile di copolimero sPP-*b*-EPR. Sono indicate le relazioni di epitassia con gli assi della cella elementare del substrato (3Ph).

Tabella 2.14 Distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica per il campione sPP-*b*-PE-1 ottenuto per cristallizzazione epitattica utilizzando un substrato organico 3Ph. (figura 4.2) e confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett}).²³

hkl	$1/d_{lett}$ (\AA^{-1})	$1/d_{oss}^*$ (\AA^{-1})	d_{oss} (\AA)
020	0,179	0,179	5,586
021	0,233	0,237	4,219
002	0,270	0,273	3,663

2.12 Analisi morfologica dei copolimeri mediante analisi TEM

In questo paragrafo, viene riportato lo studio morfologico mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM) di film sottili orientati epitassialmente (spessore 30-50 nm) dei campioni PE-*b*-sPP, PE-*b*-EPR e sPP-*b*-EPR.

Le informazioni che si ricavano dall'interazione degli elettroni con la materia dipendono dallo spessore del campione, dalla sua conformazione superficiale e dalla sua composizione o struttura; a parità di spessore e di peso atomico degli atomi costituenti i due blocchi dei copolimeri, è necessario effettuare una marcatura di uno dei due blocchi per distinguerli nelle immagini bright-field registrate utilizzando uno strumento TEM.

La strategia utilizzata in questo lavoro per la marcatura sfrutta la maggiore dispersione degli elettroni che si ha quando il fascio elettronico incontra elementi atomici pesanti. L'introduzione selettiva di atomi pesanti consentirebbe quindi di vedere come più scure le zone che sono state marcate da quest'ultimi. In particolare nell'ambito del presente lavoro di tesi, per meglio evidenziare la morfologia dei nostri campioni, è stata praticata la tecnica di gold decoration (paragrafo 2.8.1) e solo in alcuni casi è stato effettuato uno staining con RuO_4 (metodologia riportata in appendice A4).

Di seguito sono riportate le immagini TEM bright field prima dei copolimeri aventi entrambi i blocchi cristallizzabili, PE-*b*-sPP; poi quelle relative ai copolimeri aventi un blocco cristallizzabile e uno amorfo, PE-*b*-EPR e sPP-*b*-EPR.

I substrati utilizzati, per l'ottenimento di morfologie lamellari con ordine a lungo raggio, sono *para*-terfenile (3Ph) e acido *para*-clorobenzoico (CBA). Nelle figure 2.59 e 2.60 sono riportate le microfotografie ottenute al microscopio ottico in luce polarizzata dei cristalli singoli di 3Ph e CBA rispettivamente.

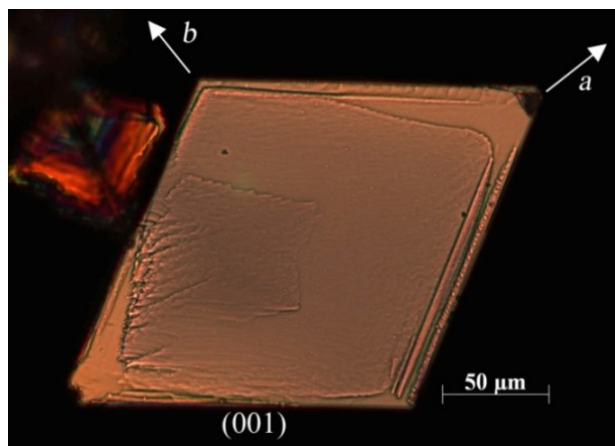


Figura 2.59: Microfotografia ottenuta con un microscopio ottico in luce polarizzata di un cristallo singolo di 3Ph.

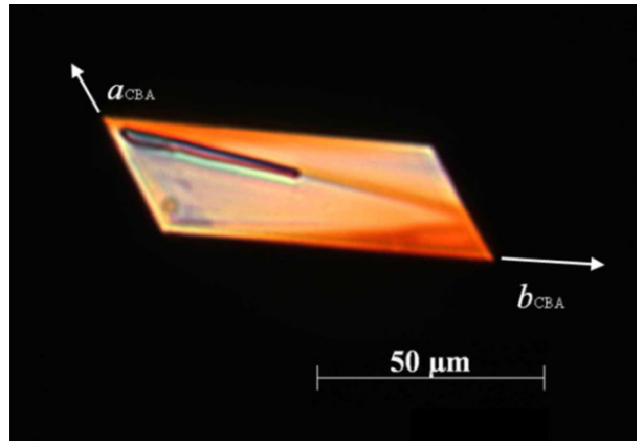


Figura 2.60: Microfotografia ottenuta con un microscopio ottico in luce polarizzata di un cristallo singolo di CBA.

Si può osservare che i cristalli singoli utilizzati hanno facce basali sono flat e di forma romboidale.

2.12.1 Analisi TEM dei copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP

Nelle figure 2.62 e 2.63 sono riportate le immagini bright field relative al campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ e al campione PE-*b*-sPP-6 con $f_{PE}=27\%$ rispettivamente, entrambi cristallizzati epitassialmente sul *para*-terfenile. Nella figura 2.64 sono riportate le immagini bright field relative al campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ sia cristallizzato normalmente dal fuso che cristallizzato epitassialmente sull'acido *para*-clorobenzoico.

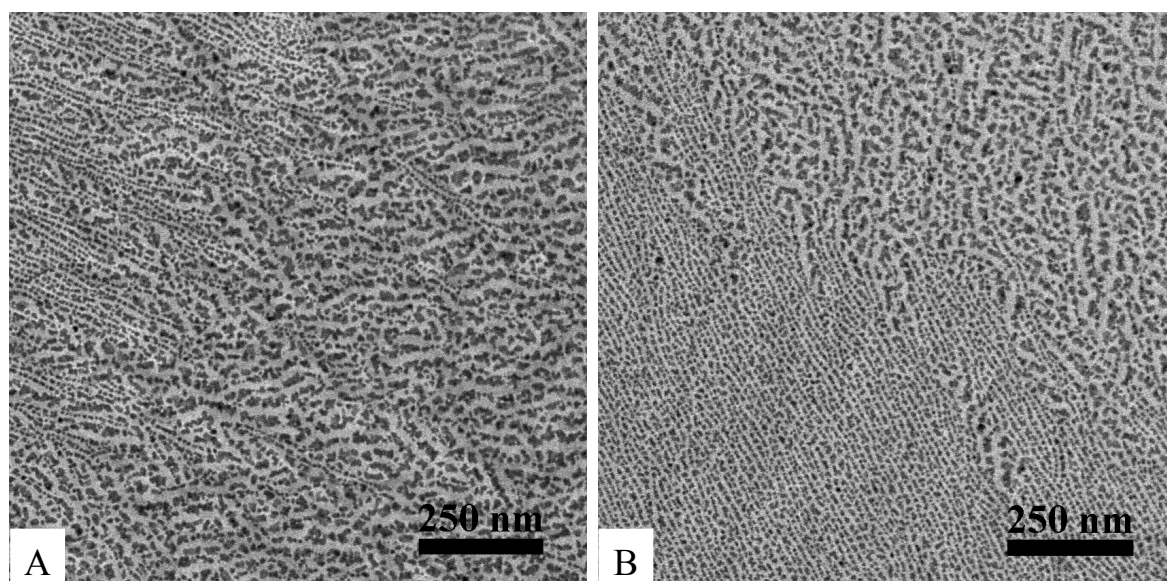


Figura 2.62: Immagini TEM di film del campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ preparati per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in *p*-xilene, cristallizzati epitassialmente sul *para*-terfenile e sottoposti a gold decoration. Le regioni scure rappresentano presumibilmente la fase amorfa all'interfaccia tra gli strati cristallini di PE e/o sPP, mentre le zone chiare rappresentano gli strati cristallini di PE e/o sPP costituiti da lamelle disposte edge-on rispetto alla superficie di giacitura dei cristalli.

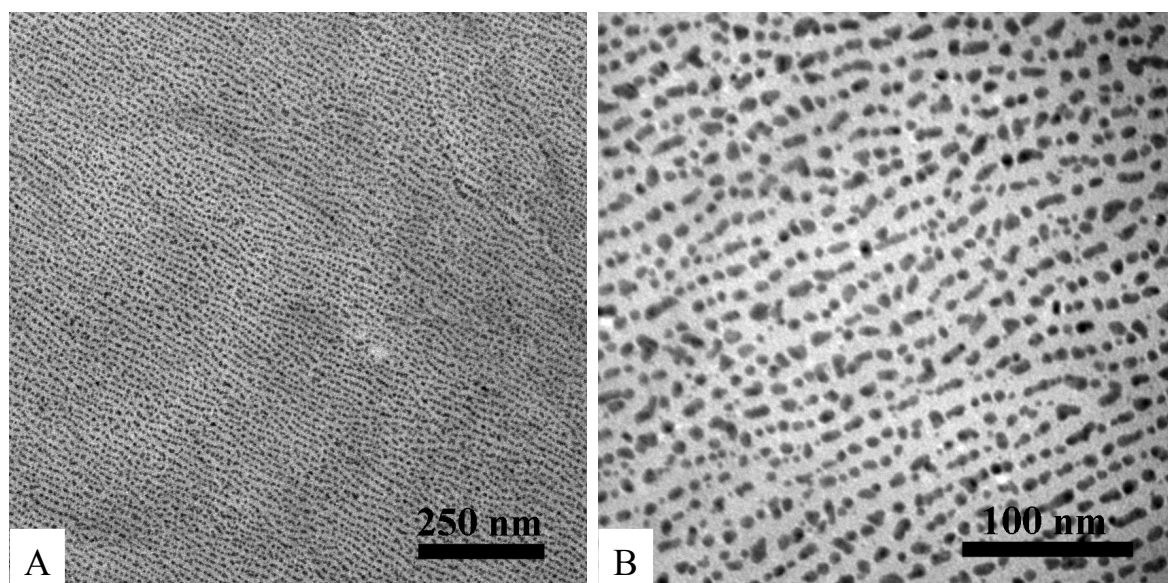


Figura 2.63: Immagini TEM di film del campione PE-*b*-sPP-6 con $f_{PE}=27\%$ preparati per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in *p*-xilene, cristallizzati epitassialmente sul *para*-terfenile e sottoposti a gold decoration.

Le regioni scure rappresentano presumibilmente la fase amorfa all'interfaccia tra gli strati cristallini di PE e/o sPP, mentre le zone chiare rappresentano gli strati cristallini di PE e/o sPP costituiti da lamelle disposte edge-on rispetto alla superficie di giacitura dei cristalli.

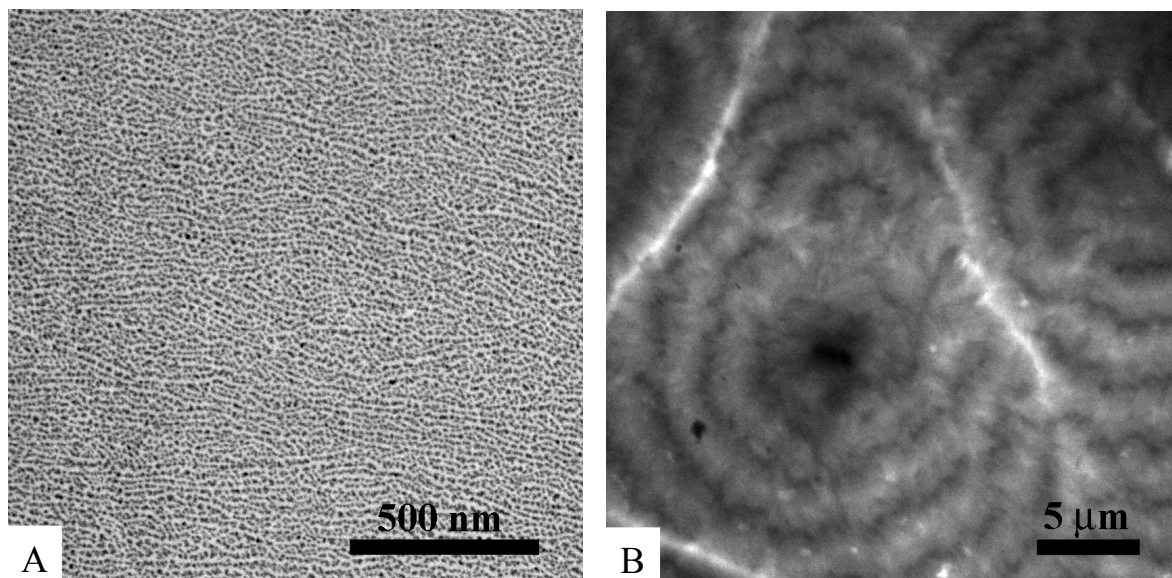


Figura 2.64. A) Immagine TEM di un film del campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ preparato per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in *p*-xilene, cristallizzato epitassialmente sull'acido *para*-clorobenzoico e sottoposto a gold decoration. Le regioni scure rappresentano presumibilmente la fase amorfa all'interfaccia tra gli strati cristallini di PE e/o sPP, mentre le zone chiare rappresentano gli strati cristallini di PE e/o sPP. Le lamelle di PE e/o sPP sono disposte edge-on rispetto alla superficie di giacitura dei cristalli. B) Immagine TEM di un film del campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ preparato per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in *p*-xilene, cristallizzato normalmente dal fuso e marcato mediante shadowing con Platino. La morfologia risultante è quella sferulitica (*Banded spherulites*).

La procedura seguita per la preparazione di film sottili di PE-*b*-sPP orientati epitassialmente su *para*-terfenile o su acido *para*-clorobenzoico, e il successivo trasferimento di questi ultimi su grid per il microscopio elettronico, è la stessa descritta nel paragrafo 2.8.1. Per la distinzione dei domini cristallini da quelli amorfi nelle immagini TEM i film sono stati sottoposti a gold decoration. Presumibilmente le nanoparticelle di oro si dispongono nelle fasi amorse intralamellari, cioè tra i domini cristallini di PE ed sPP (vedi figura 2.46), in quanto le nanoparticelle di oro vengono sequestrate preferenzialmente dai domini amorfi “soft”, piuttosto che dai domini “hard” cristallini di PE e/o sPP.

Dalla figura 2.62 si osserva che attraverso una crescita epitassiale del copolimero PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ su 3Ph si ottengono lamelle cristalline di PE e/o sPP di dimensioni di circa 15 nm, disposte edge-on rispetto alla superficie di giacitura. Inoltre, come è noto dalle relazioni di epitassia esistenti tra il 3Ph, il PE e sPP, già discusse, si osserva che l'accrescimento delle lamelle di PE avviene secondo due direzioni (figura 2.62 A e B). Si noti inoltre che un valore di ≈ 15 nm per gli spessori lamellari dei domini cristallini del campione PE-*b*-sPP-2 è in buon accordo con il valore di l_c del blocco di PE valutato mediante analisi SAXS per lo stesso campione ottenuto per cristallizzazione dal fuso. La

zona in cui si osserva un'unica orientazione delle lamelle (figura 2.62 B) corrisponde probabilmente a una zona in cui è avvenuta prima la cristallizzazione del blocco di sPP e successivamente la cristallizzazione confinata del blocco di PE.

Le immagini bright-field riportate in figura 2.63 sono relative al campione PE-*b*-sPP-6 avente una $f_{PE}=27\%$, cristallizzato epitassialmente su 3Ph. Tali immagini TEM non mostrano zone in cui le lamelle seguono due orientazioni. Questo può essere giustificato considerando la bassa percentuale in volume di PE. Pertanto le lamelle osservate si riferiscono essenzialmente a cristalli di sPP che giacciono edge-on sul substrato aventi spessori di 5 nm.

Le relazioni di epitassia esistenti tra il substrato CBA, il PE e il sPP, riportate nel paragrafo 2.9, indicano che il PE e il sPP cristallizzano sul CBA formando lamelle cristalline adagiate edge-on sulla superficie basale dei cristalli di CBA. Inoltre, mentre le lamelle di PE si accrescono secondo un'unica direzione, quelle di sPP si accrescono secondo due orientazioni. Nell'immagine bright-field riportata in figura 2.64 A, relativa al campione PE-*b*-sPP-2 con $f_{PE}=49\%$ cristallizzato epitassialmente sul CBA, si osserva la formazione lamelle con spessore di circa 15 nm orientate in un'unica direzione. La presenza di una sola orientazione anche per le lamelle cristalline di sPP può essere giustificata se si considera che i due blocchi hanno una frazione in volume circa uguale, ma il PE ha una velocità di cristallizzazione maggiore in condizione non isoterme. Quindi il PE probabilmente cristallizza per primo confinando i cristalli di sPP negli spazi interlamellari del campione PE-*b*-sPP-2 ($f_{PE}=49\%$).

Nella figura 2.64 B si osserva che la cristallizzazione dal fuso in assenza di un substrato avviene secondo una morfologia sferulitica.

Si può osservare che i copolimeri a blocchi PE-*b*-sPP, nonostante l'incompatibilità dei blocchi PE e sPP che determina una separazione di fase per $T < 153^{\circ}\text{C}$, non formano di per sé una struttura regolare con periodicità nanometrica. È la cristallizzazione epitattica, su opportuni substrati, a indurre una strutturazione a livello nanometrico dei copolimeri, in cui i due blocchi formano domini separati organizzati secondo una morfologia lamellare. La cristallizzazione epitattica consente inoltre di ottenere non solo nanostrutture orientate, ma con orientazione a lungo raggio dei domini lamellari formati.

2.12.2 Analisi TEM dei copolimeri a blocchi sPP-*b*-EPR

Nelle figure 2.65 A e 2.65 B sono riportate le immagini TEM relative ai campioni sPP-*b*-EPR, cristallizzati epitassialmente su 3Ph e sottoposti a *gold decoration*. Si può osservare come l'oro venga sequestrato preferenzialmente dalla fase amorfa del blocco EPR, rendendo così distinguibili tali domini da quelli cristallini di sPP. Dalle immagini riportate in figura 2.65 si osserva che il campione sPP-*b*-EPR-1, per crescita epitassiale sul 3Ph, forma lamelle cristalline di sPP di dimensioni di 10 ± 2 nm adagiate edge-on sulla superficie basale dei cristalli, alternate a domini amorfi di EPR di dimensioni di 9 ± 1 nm (gli spessori dei domini amorfi e cristallini sono stati valutati utilizzando la metodologia riportata in appendice A10).

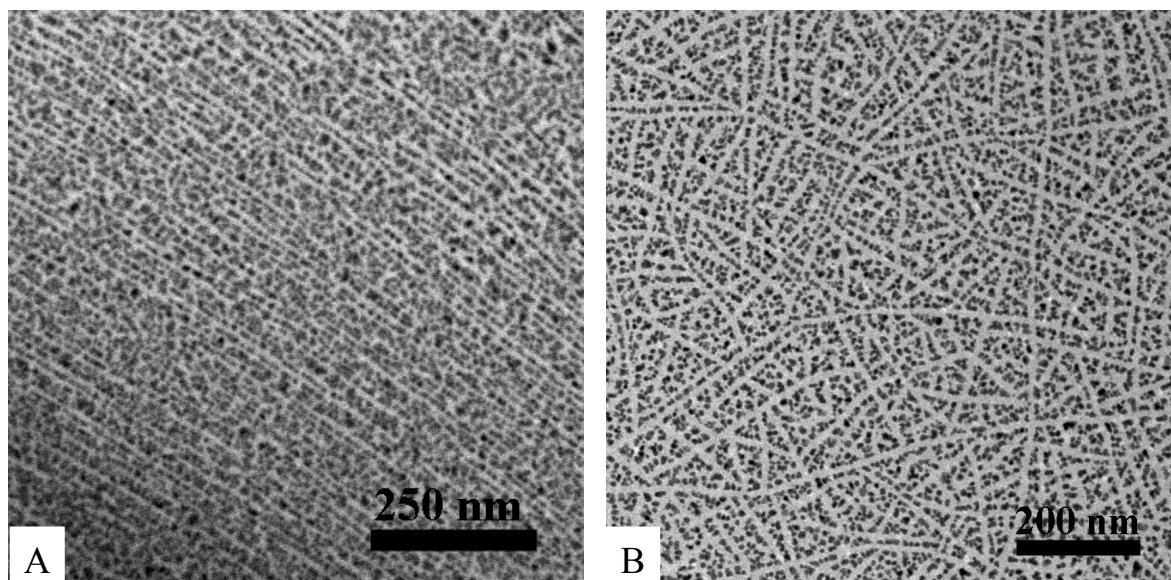


Figura 2.65: Immagini TEM di film del campione sPP-*b*-EPR-1 con $f_{sPP}=33\%$ preparati per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in *p*-xilene, cristallizzati epitassialmente sul *para*-terfenile (A) e cristallizzati normalmente dal fuso (B) e sottoposti a gold decoration. Le regioni scure rappresentano presumibilmente domini amorfi di EPR, mentre le zone chiare rappresentano gli strati cristallini di sPP.

Per effetto della cristallizzazione epitattica su 3Ph le lamelle cristalline di sPP sono orientate in un'unica direzione (figura 2.65 A). Quando il film cristallizza normalmente dal fuso (figura 2.65 B), quindi in assenza di un opportuno substrato, si osserva ancora la formazione di lamelle di sPP alternate a domini amorfi di EPR, ma l'ordine è solo a corto raggio.

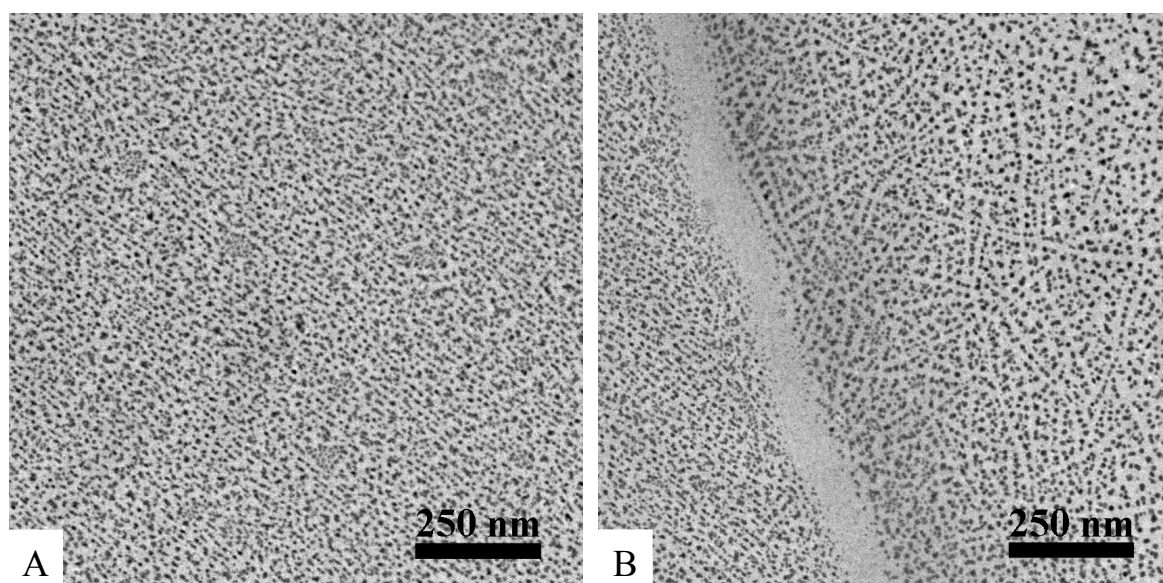


Figura 2.66: Immagini TEM di film del campione sPP-*b*-EPR-2 con $f_{sPP}=9\%$ preparati per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in *p*-xilene, sottoposti a gold decoration e cristallizzati epitassialmente sul *para*-terfenile. Le regioni scure rappresentano presumibilmente domini amorfi di EPR, mentre le zone chiare rappresentano le lamelle cristalline di sPP. L'immagine TEM in B si riferisce ad una regione cristallizzata per via epitattica (a sinistra) e una regione cristallizzata senza epitassia (a destra).

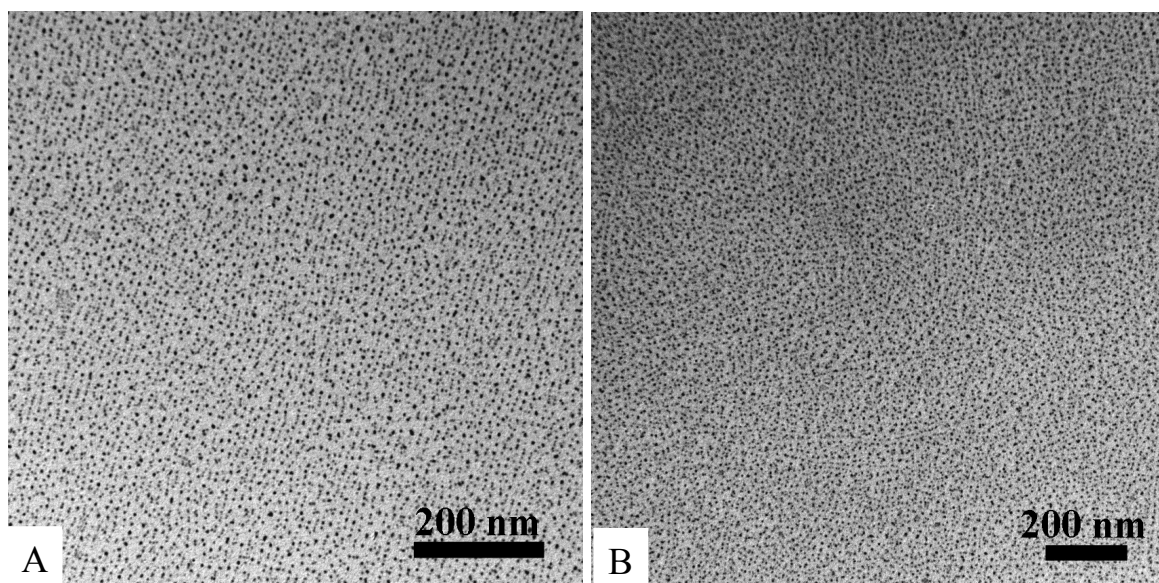


Figura 2.67: Immagini TEM di film del campione sPP-*b*-EPR-3 con $f_{sPP}=19\%$ preparati per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in *p*-xilene, sottoposti a gold decoration e cristallizzati epitassialmente sul *para*-terfenile (A) o cristallizzati normalmente dal fuso (B). Le regioni scure rappresentano presumibilmente domini amorfi di EPR, mentre le zone chiare rappresentano lamelle cristalline di sPP.

Nelle figure 2.66 e 2.67 sono riportate le immagini TEM rispettivamente relative ai campioni sPP-*b*-EPR-2 con $f_{sPP}=9\%$ e sPP-*b*-EPR-3 con $f_{sPP}=19\%$, cristallizzati epitassialmente su 3Ph e sottoposti a gold decoration.

Considerando le figure 2.66 e 2.67 ancora una volta è possibile notare che solo in caso di crescita epitassiale su un opportuno substrato (figure 2.66 A e 2.67 A), in questo caso il 3Ph, si osserva la formazione di una nanostruttura a morfologia lamellare con ordine a lungo raggio. Le lamelle che si formano hanno spessore di circa 10 nm. Se si considerano le figure 2.66 B e 2.67 B si nota un ordine solo locale della nanostruttura formatasi per normale cristallizzazione dal fuso, su scale maggiori le lamelle sembrano assumere orientazioni del tutto casuali.

I diversi campioni sPP-*b*-EPR si differenziano sostanzialmente per la lunghezza del blocco amorfo EPR, che risulta 150000 g/mol nel caso del campione sPP-*b*-EPR-2 ($f_{sPP}=9\%$) e 80000 g/mol nel caso del campione sPP-*b*-EPR-3 ($f_{sPP}=19\%$). Nonostante ciò gli spessori dei domini amorfi valutati dalle immagini bright field sono di circa 10 nm in tutti i casi. Non si osserva dunque una variazione sostanziale delle dimensioni dei domini amorfi al crescere della massa molecolare del blocco EPR. Bisogna comunque considerare che gli spessori valutati sono approssimativi, infatti, la presenza dei nano granuli di Au, disperse mediante evaporazione e condensazione sui film di copolimeri, non marcano il blocco amorfo in maniera così selettiva da permettere una netta distinzione tra i due domini. I domini che si desiderano misurare, inoltre, hanno dimensioni tali da essere abbastanza difficile valutarli, persino mediante utilizzo di uno strumento TEM. Probabilmente la variazione della dimensione dei domini associati ai due blocchi costituenti i copolimeri rientra nell'errore commesso nella misura di questi ultimi, quindi non è sufficiente ad osservare spessori del blocco EPR che variano al variare della frazione in volume del blocco amorfo.

2.12.3 Analisi TEM dei copolimeri a blocchi PE-*b*-EPR

Nelle figure 2.68, 2.69 e 2.70 sono riportate le immagini TEM bright field relative rispettivamente ai campioni PE-*b*-EPR-4 con $f_{PE}=16\%$ e PE-*b*-EPR-5 con $f_{PE}=31\%$, cristallizzati epitassialmente su CBA e sottoposti a gold decoration.

Dalle immagini TEM bright field si osserva una nanostruttura a morfologia lamellare indotta dalla crescita epitassiale del PE sul substrato CBA; le lamelle di PE si dispongono edge-on come è noto dalle relazioni di epitassia tra il PE e CBA.

Per il campione PE-*b*-EPR-4 con $f_{PE}=16\%$ le lamelle di PE hanno dimensioni di circa 15 nm e si alternano a strati amorfi di spessore di circa 20 nm (figura 2.68).

Nella figura 2.69 viene riportata un immagine TEM bright field registrata per un film di PE-*b*-EPR-4 cristallizzato normalmente dal fuso, cioè in assenza di un substrato. Si osserva che in assenza di contatto con un opportuno substrato le lamelle di PE si accrescono formando fascetti orientati in tutte le direzioni.

Per il campione PE-*b*-EPR-5 con $f_{PE}=31\%$ le lamelle di PE hanno dimensioni di circa 15 nm e si alternano a strati amorfi di spessore di circa 30 nm (figura 2.70). In questo caso, al contrario di quanto osservato per i campioni sPP-*b*-EPR, anche se l'errore commesso con la stima degli spessori lamellari è dell'ordine di 2-3 nm, si nota una variazione significativa dello spessore dei domini EPR all'aumentare della frazione in volume del blocco EPR.

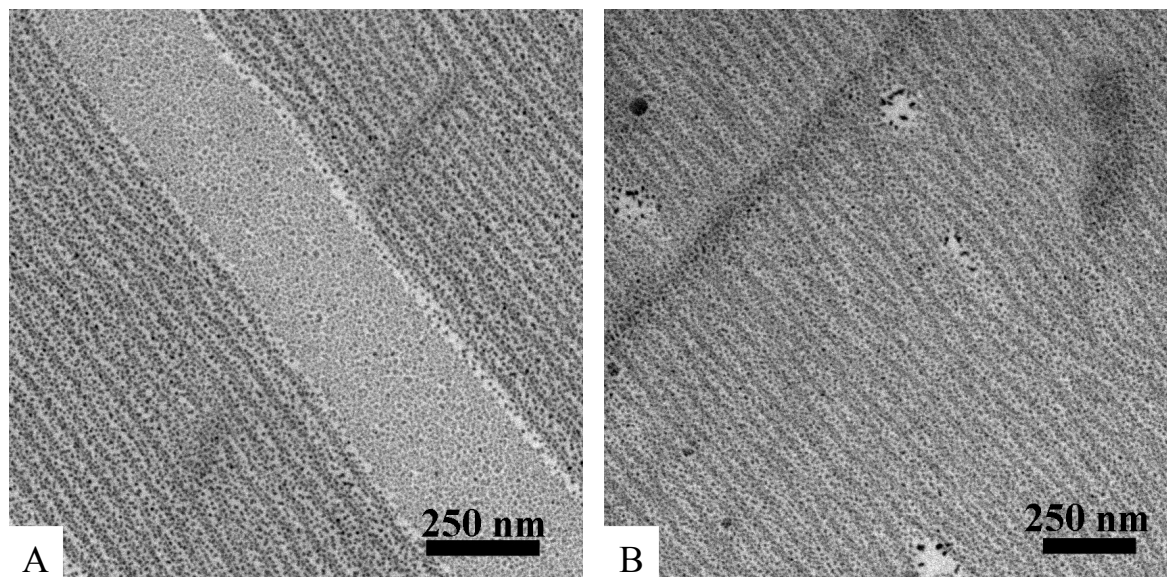


Figura 2.68: Immagini TEM di film del campione PE-*b*-EPR-4 con $f_{PE}=16\%$ preparati per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in toluene, cristallizzati epitassialmente su acido *para*-clorobenzoico e sottoposti a gold decoration. Le regioni scure rappresentano presumibilmente domini amorfi di EPR, mentre le zone chiare rappresentano lamelle cristalline di PE.

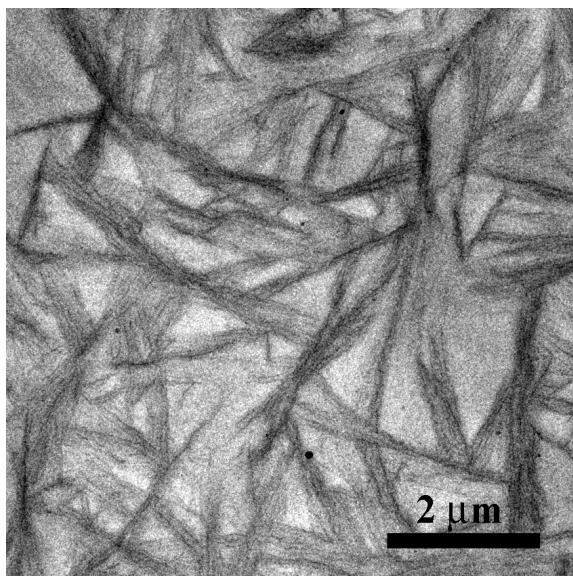


Figura 2.69: Immagine TEM di un film del campione PE-*b*-EPR-4 con $f_{PE}=16\%$, preparato per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in toluene, normalmente cristallizzato dal fuso e marcato mediante shadowing con Platino. Si formano cristalliti di PE orientati in tutte le direzioni, organizzati a fascetti.

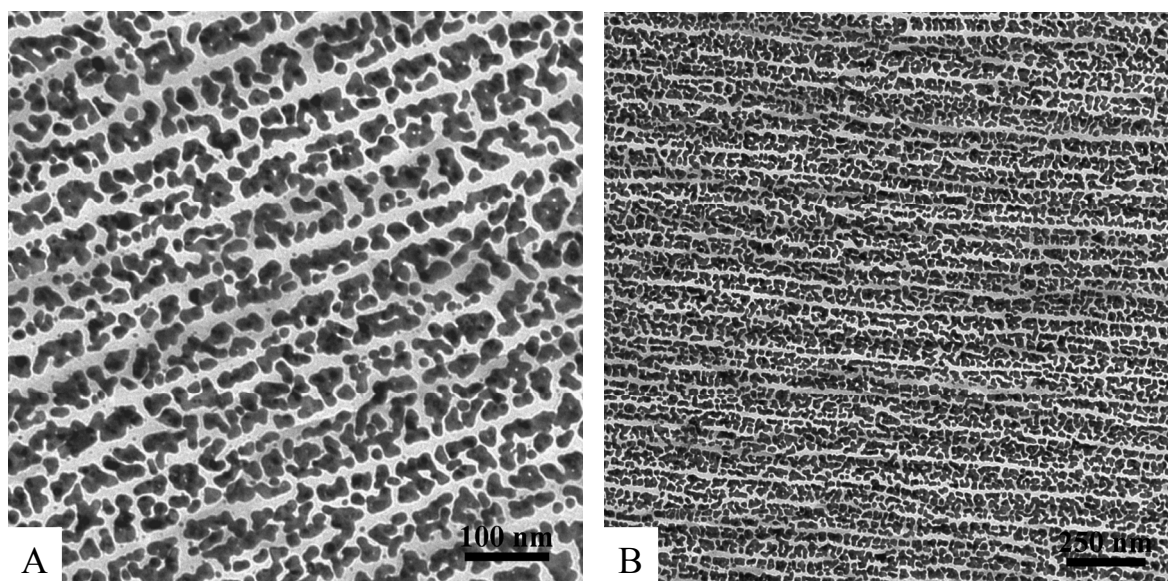


Figura 2.70: Immagini TEM di film del campione PE-*b*-EPR-5 con $f_{PE}=31\%$, preparati per casting da una soluzione allo 0,5% w di copolimero in toluene, cristallizzati epitassialmente sul acido *para*-clorobenzoico e sottoposti a gold decoration. Le regioni scure rappresentano presumibilmente domini amorfi di EPR, mentre le zone chiare rappresentano lamelle cristalline di PE.

Conclusioni Capitolo II

In questa prima parte della tesi è stato riportato lo studio di copolimeri a blocchi a base di polietilene(PE) e polipropilene(PP). La scelta di materiali basati su polietilene e polipropilene è legata, in previsione di possibili future applicazioni di tali materiali, alle loro eccellenti proprietà meccaniche, al basso costo dei monomeri di partenza e alla semplicità del processo di produzione e lavorazione. In particolare sono stati studiati un set di campioni costituiti da due blocchi cristallizzabili di polietilene e di polipropilene sindiotattico (abbr. sPP-*b*-PE), e un set di campioni di copolimeri contenenti un blocco cristallizzabile di polietilene o polipropilene sindiotattico, legato ad un blocco amorfo costituito da un copolimero statistico etilene-propilene (EPR) (abbr. PE-*b*-EPR o sPP-*b*-EPR). Su questi campioni è stato effettuato uno studio termico e strutturale mediante calorimetria differenziale a scansione e diffrazione dei raggi X al basso ed alto angolo. Inoltre è stato svolto uno studio morfologico delle nanostrutture ottenibili nelle diverse condizioni di cristallizzazione. In particolare è stata praticata la tecnica della cristallizzazione epitassiale, utilizzando opportuni substrati tra cui *para*-terfenile e acido *para*-clorobenzoico, per indurre l'orientamento di nanodomini e creare strutture ordinate su scala nanometrica.

Lo studio strutturale relativo ai campioni PE-*b*-sPP ha indicato che entrambi i blocchi cristallizzano, il PE cristallizza nella forma ortorombica mentre il sPP cristallizza nella forma I. L'analisi strutturale svolta a diverse temperature, mediante diffrazione dei raggi X ad alto angolo, ha indicato inoltre che non è possibile risolvere per questi campioni i processi di fusione e cristallizzazione dei due blocchi. I due blocchi fondono e cristallizzano quasi simultaneamente, e solo per i campioni a più alta frazione in volume di PE si osserva che il PE durante il raffreddamento dal fuso, comincia a cristallizzare per primo.

Lo studio strutturale e termico sui campioni PE-*b*-EPR e sPP-*b*-EPR ha indicato che vi è un solo blocco cristallizzabile, cristallizza rispettivamente il PE nella forma ortorombica e il sPP nella forma II.

Lo studio strutturale svolto mediante diffrazione dei raggi X al basso angolo sui campioni PE-*b*-sPP mostra che, nonostante la temperatura di transizione ordine-disordine della nanostruttura (T_{ODT}) per il campione in composizione equimolare dei due blocchi è 153°C,

non si osserva dai profili SAXS una separazione di fase nel fuso a $T < 153^{\circ}\text{C}$. Probabilmente questo è dovuto a una bassa differenza di densità elettronica tra i due blocchi o al fatto che la nanostruttura formata ha ordine solo a corto raggio. Per quanto riguarda il campione PE-*b*-sPP a $f_{PE}=49\%$ dai profili SAXS registrati a temperatura inferiore quella di cristallizzazione, si individua la formazione di cristalli lamellari di PE e/o sPP alternati a strati amorfi. La formazione di cristalli lamellari nel copolimero PE-*b*-sPP-2 è compatibile sia con l'ipotesi in cui tale cristallizzazione si verifica da un fuso omogeneo, sia con l'ipotesi in cui la cristallizzazione dei blocchi avvenga in un fuso nanostrutturato. Infatti i copolimeri di-blocco caratterizzati da una lunghezza identica dei due blocchi danno luogo per sé ad una morfologia lamellare ove i blocchi di sPP si alternano a blocchi di PE. Per il profilo SAXS registrato per questo campione a temperatura ambiente è stato anche costruito un modello che indica le possibili dimensioni caratteristiche degli strati cristallini e amorfi di PE e/o sPP:

Lo studio morfologico condotto sui copolimeri PE-*b*-EPR, sPP-*b*-EPR e sPP-*b*-PE, ha dimostrato che è possibile utilizzare degli opportuni substrati per indurre, mediante cristallizzazione epitassiale, la formazione di nanostrutture orientate a morfologia lamellare con ordine direzionale e periodicità dei nanodomini dei due blocchi a lungo raggio. I substrati sono stati scelti soprattutto in base ad analogie bidimensionali tra i reticoli di questi ultimi con quelli cristallini dei blocchi sPP e/o PE. Lo studio di tali analogie e delle relazioni di epitassia esistenti tra tali substrati e i copolimeri studiati è stato riportato nel paragrafo 2.9.e 2.10.

Infine nel corso dello studio morfologico è stata rivolta particolare attenzione al confronto dei domini lamellari caratteristici dei diversi campioni cristallizzati mediante crescita epitassiale, per verificare l'effettiva possibilità di modulare la morfologia finale della nanostrutture agendo su diversi parametri tra cui, ad esempio, massa molecolare dei blocchi. La variazione dello spessore del blocco amorfo è stata in effetti osservata solo per il set di copolimeri PE-*b*-EPR, aventi diverse masse molecolari e diverse frazioni in volume del blocco etilenico. Questo risultato, cioè la possibilità di modulare lo spessore dei microdomini variando semplicemente le condizioni di sintesi, apre nuove strade nella preparazione di nanocompositi con microdomini a spessore controllato contenenti nanoparticelle attive, interessanti per la fabbricazione di dispositivi elettronici.

È stato inoltre dimostrato che tramite una tecnica molto semplice di evaporazione e condensazione di un metallo dolce (es. Au), su un film di copolimero nanostrutturato, è possibile costruire domini granulari in cui granuli di metallo si depositano in maniera selettiva su uno dei due blocchi secondo le periodicità e orientazione di questi ultimi.

L'interesse applicativo per sistemi nanoibridi così strutturati è legato alle proprietà ottiche, magnetiche ed elettriche che "nanofili" granulari di metallo possono presentare quando sono organizzati secondo opportune geometrie periodiche.

Ovviamente l'utilità del nostro approccio è criticamente dipendente dalla nostra abilità di accrescere cristalli del substrato di dimensioni molto grandi, in maniera da assicurare domini ordinati e ben orientati su scala macroscopica per applicazioni nel campo dell'elettronica e opto-elettronica.

Riferimenti bibliografici Capitolo II

1. Vasile, C., Ed. *Handbook of Polyolefins*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, **2000**.
2. Boor, J. J. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic: New York, **1979**.
3. Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Muelhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-70.
4. Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355-64.
5. Kaminsky, W.; Kuelper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-8.
6. P. D. Hustad and G. W. Coates. *Macromolecules* **2005**, *38*, 851-860
7. Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinaltz, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236.
8. Tian, J.; Hustad, D.; Coates, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5134
9. Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Tanaka, H.; Fujita, T. *Chem. Lett.* 1999, 1263. Matsui S.; Tohi, Y.; Mitani, M.; Saito, J.; Makio, H.; Tanaka, H.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Fijita, T. *Chem. Lett.* 1999, 1065. Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Matsukawa, N.; Tanaka, H.; Nakano, T.; Fujita, T. *Chem. Lett.* **2000**, 554
10. Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, M.; Fijita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6847
11. Matsui, S.; Fujita, T. *Catal. Today* **2001**, *66*, 63
12. Matsui, S.; Inoue, Y.; Fujita, T. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2001**, *59*, 232
13. Matsukawa, N.; Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tsuru, K.; Kashiwa, M.; Fujita, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *169*, 99
14. Saito, J.; Mitani, M.; Mohri, J.; Yoshida, Y.; Matsui, S.; Ishii, S.; Kojoh, S.; Kashiwa, M.; Fujita, T. *Angew Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2918
15. Kaminsky, W.; Kulper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507
16. Saito, J.; Mitani, M.; Onda, M.; Mohri, J. I.; Ishii, S. I.; Yoshida, Y.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Matsugi, T.; Kojoh, S. I.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1072
17. Tian, J.; Hustad, P. D.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5134-5135

18. Mason, A. F.; Tian, J.; Hustad, P. D.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Isr. J. Chem.* **2003**, *42*, 301-306.
19. De Rosa, C.; Auriemma, F. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 145.
20. Natta, G.; Pasquon, I.; Corradini, P.; Peraldo, M.; Pegoraro, M.; Zambelli, A. *Rend. Acc. Naz. Lincei* **1960**, *28*, 539.
21. Corradini, P.; Natta, G.; Ganis, P.; Temussi, P.; *A. J Polim. Sci., Part C* **1967**, *16*, 2477
22. Natta, G.; Peraldo, M.; Allegra, G.; *Macromol. Chem.* **1964**, *75*, 215
23. De Rosa, C.; Corradini, P. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5711
24. Lotz, B.; Lovinger, A. J.; Cais, R. E. *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2375
25. Lovinger, A. J.; Lotz, B.; Davis, D. D. *Polymer* **1990**, *31*, 2253
26. Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Lotz, B. *Macromolecules* **1991**, *24*, 552
27. Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Lotz, B.; Padden, F. J *Macromolecules* **1993**, *26*, 3494
28. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Vinti, V. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4137
29. De Rosa C.; Auriemma F.; Corradini, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7452
30. De Rosa C.; Auriemma F.; Vinti, V. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7430
31. Auriemma F.; Ruiz De Ballesteros, O.; De Rosa, C.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 4485
32. De Rosa C.; Gargiulo, M. C.; Auriemma F.; Ruiz De Ballesteros, O.; Razavi, A. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9083
33. Auriemma F.; De Rosa C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3143
34. Auriemma F.; De Rosa C. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9396
35. Chatani Y.; Maruyama, H.; Noguchi, K.; Asanuma, T.; Shiomura, T. J. *Polym. Sci. Polym. Phys.* **1990**, *28*, 393
36. Chatani Y.; Maruyama, H.; Asanuma, T.; Shiomura, T. J. *Polym. Sci. Polym. Phys.* **1991**, *29*, 1649
37. Auriemma F.; De Rosa, C.; Ruiz De Ballesteros, O.; Vinti, V.; Corradini, P. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1998**, *36*, 395

38. Vittoria, V.; Guadagno, L.; Comotti, A.; Simonetti, R.; Auriemma, F.; De Rosa, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6200
39. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros O. *Polymer* 2001, *42*, 9729
40. Bunn C.W.: *Trans Faraday Soc*, 1939, vol. 35, 482.
41. a)Hua H.: Effect of pan-milling stress on crystal structures of high density polyethylene, *Chinese Journal of Polymer Science*, **2000**, vol. 18 n°4, 363-367;
b)Yamada M., Miyasaka K., Ishikawa K.: Redrawing of oriented of polyethylene film, *Journal of Polymer Science*, **1971**, part A-2 vol. 9, 1083-1096;
c) Takahashi Y., Ishida T.: Monoclinic-to-orthorhombic transformation in polyethylene, *Journal of Polymer Science*, Part B: *Polymer Physics*, **1988**, vol. 26, 2267.
42. K.E.Russel; B.K. Hunter; R.D.Heyding: *Polymer* Vol.38, no. 6, 1409-1414, **1997**.
43. L.Fontana, d.q. Vinh, M. Santoro, S. Scandolo, F.A. Gorelli, R. Bini, and M. Hanfland; *Physical Review*, B 75 174112-1, **2007**.
44. Ewen, J.A. ; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J.D. *J Am Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
45. Ray, G.I.; Johnson, P.E.; Knox, J.R. *Macromolecules* **1997**, *10*, 773
46. M. Brust; M. Walker; D. Bethell; D. J. Schiffrin; R. Whyman; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
47. M. J. Hostetler; J. E. Wingate; C. Zhong; J. E. Harris; R. W. Vachet; M. R. Clark; J. D. Londono; S. J. Green; J. J. Stokes; G. D. Wignall; G. L. Glish; M. D. Porter; N. D. Evans; R. W. Murray; *Langmuir* **1998**, *14*, 17-30.
48. J. Ruokolainen, R. Mezzenga, Glenn H. Fredrickson, and E.J.Kramer **2005**, *38*, 851-860
49. Vonk, C. G. *J. Appl. Cryst.* **1975**, *8*, 340.
50. Strobl, G. R.; Schnieder, M. J. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 1343.
51. Ruland, W. *J. Appl. Cryst.* **1971**, *4*, 70.
52. Stocker, W.; Schumacher, M.; Graff, S.; Laug, J.; Wittmann, J. J.; Lovinger, A.J.; Lotz, B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6948.
53. J.C.Wittmann, B. Lotz, *Journal of Polymer: Science: Polymer Physics Edition*, **1981**, *19*, 1837-1851 .
54. M. Schumacher, A. J. Lovinger, P. Agareal, J.C. Wittmann, and B. Lotz. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6956-6962
55. ICDD International center for diffraction data, PDF CARD 00-004-0784
56. Rodger S. Miller, Iain C, Paul, and David Y. Curtin, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 2,

57. J.C. Wittmann, A.M. Hodge and Lotz, *Journal of Polymer: Science: Polymer Physics Edition*, **1983**, *21*, 2495-2509,.

CAPITOLO III

Copolimeri a blocchi semicristallini a base di poli(L-lattide) e polioossietilene ad architettura diversificata

3.1 Cenni generali sui biopolimeri

I biopolimeri costituiscono una vasta e interessante classe di materiali che possono sostituire in molteplici applicazioni i tradizionali materiali plastici, con indubbi vantaggi di carattere ambientale. Peraltro, il loro impiego è oggi limitato dalla non competitività economica, dovuta soprattutto ai bassi volumi di produzione. Ma la situazione potrebbe presto cambiare grazie sia a politiche e normative incentivanti sia all'aumento del prezzo del petrolio e quindi degli intermedi utilizzati per la produzione delle materie plastiche tradizionali.

Sebbene studiate e sperimentate da decenni, le materie plastiche biodegradabili (spesso sbrigativamente indicate con i termini “bioplastiche” o “biopolimeri”) stanno acquisendo ora una certa importanza di mercato come possibili sostituti delle materie plastiche tradizionali, soprattutto per motivi ambientali, grazie alla possibilità dei manufatti con essi realizzati di sottostare a fine vita a una degradazione, naturale o batterica, che dà luogo a prodotti innocui o addirittura utili per l'ambiente. È un vantaggio non trascurabile, dal momento che uno dei maggiori problemi delle materie plastiche tradizionali deriva dal fatto che i prodotti finali sono indistruttibili per via naturale e comunque difficilmente smaltibili. Ma in un futuro non lontano i biopolimeri potrebbero offrire anche vantaggi economici, a causa del continuo aumento del prezzo del petrolio e quindi dei derivati impiegati per la produzione delle materie plastiche tradizionali.¹

Di fatto, i biopolimeri costituiscono una classe di composti estremamente interessante sia per la grande varietà dei prodotti di partenza sia per la possibilità di modificare le loro proprietà chimico-fisiche, e quindi di rispondere a molteplici esigenze applicative. Sotto l'aspetto formale un materiale plastico può essere definito “biodegradabile” se tutti i suoi componenti organici sottostanno a processi di degradazione indotti da un

sistema biologico, per via naturale o metabolica, ed è possibile trasformarli in condizioni aerobiche, in anidride carbonica, acqua e biomassa (o in metano nel caso di condizioni anaerobiche).²

Si tratta di processi che possono essere determinati, qualitativamente e quantitativamente, mediante appositi test standard,³ come per esempio quelli che definiscono i livelli di bioassorbibilità da parte di organismi biologici o di compostabilità (cioè la possibilità di trasformazione in compost, materiale di proficuo e vario utilizzo in agricoltura).

I biopolimeri possono avere origine rinnovabile (cioè ottenuti da fonti naturali rinnovabili) e/o non rinnovabile. Pertanto la biodegradabilità risulta essere una proprietà intrinseca di un polimero e dipende dalla sua struttura chimica e non dalla sua origine.

Le possibili applicazioni delle bioplastiche sono molteplici e interessano molti settori diversi, per mercati sia di massa (come quello degli imballaggi e quello delle fibre per l'industria tessile) sia di nicchia (come quello dei prodotti medicali e quello delle applicazioni ingegneristiche speciali).

3.1.1 Classificazione dei biopolimeri

I biopolimeri possono essere divisi in quattro diverse classi a seconda della loro origine:

1. Polimeri naturali (esempio sono i polisaccaridi come amido o cellulosa, i quali possono essere successivamente modificati chimicamente);
2. Polimeri ottenuti dalla polimerizzazione di biomonomeri ottenuti da fonti rinnovabili (per esempio i PLAs, polimeri dell'acido lattico a sua volta derivato dalla fermentazione del mais);
3. Polimeri ottenuti per polimerizzazione di biomonomeri ottenuti da microorganismi o in culture agricole di prodotti geneticamente modificati (per esempio i PHAs, poliidrossialcanoati);
4. Polimeri ottenuti per polimerizzazione di monomeri ottenuti da fonti non rinnovabili, ma che risultano biodegradabili (per esempio copoliesteri aromatici-alifatici a base di acido tereftalico, acido adipico e 1,4-butandiolo).⁴

Tra queste classi la prima è quella oggi più sfruttata, la seconda sembra quella destinata ad acquisire maggior importanza nei prossimi anni, mentre la terza e la quarta sono ancora lontane da una produzione di massa.

I polimeri da amido costituiscono oggi il 75-80% del totale dei biopolimeri prodotti. Le loro proprietà chimiche e fisiche sono assai diverse in funzione sia del modo di ottenimento dei prodotti di partenza sia della natura e della quantità degli svariati possibili sostituenti chimici inseribili nella catena. Per esempio, i biopolimeri a base di amido possono essere classificati in funzione dell'amido di partenza (parzialmente fermentato, puro destrutturizzato, modificato per sostituzione di gruppi OH con gruppi etere o estere), o delle miscele con altri polimeri o additivi (poliesteri, plastificanti...) che possono far assumere al prodotto finale caratteristiche meccaniche molto diverse: per esempio, passando da materiali plastici flessibili (simili al polietilene) a rigidi (simili al polistirene). In effetti, i polimeri da amido, opportunamente additivati, possono essere lavorati con le usuali tecniche di lavorazione dei materiali termoplastici. Sono tuttavia pochi gli amidi totalmente modificati presenti sul mercato. Infatti, sebbene l'amido sia meno cristallino e più chimicamente accessibile rispetto alla cellulosa, il procedimento rimane costoso ed è necessario utilizzare trattamenti "leggeri" onde evitare la degradazione dell'amido stesso.⁵

Attualmente, circa il 75% dei polimeri da amido viene utilizzato nel packaging, generico e alimentare, e il restante 25% in agricoltura. Un'interessante applicazione è l'utilizzo per i prodotti derivati da amido puro come filler nella produzione degli pneumatici, in parziale sostituzione del carbon black, con benefici che riguardano la riduzione sia del rumore sia dell'attrito, e quindi dei consumi di carburante.²

I polimeri derivati da cellulosa sono stati i primi a essere prodotti e usati per la produzione sia di semilavorati (in massa, come la celluloido, o in film, come il cellophane) sia in fibre (come il rayon). Il loro utilizzo è però rimasto ristretto ad applicazioni di nicchia, soprattutto per alcuni limiti oggettivi, come l'inflammabilità e la relativa scarsa processabilità.

I poliidrossialcanoati (PHA) sono dei poliesteri alifatici prodotti direttamente da microrganismi per fermentazione del substrato di carbonio di sostanze naturali. Possono essere prodotti come omopolimeri (poliidrossibutirrato) o come copolimeri (poli(idrossibutirrato-co-copoliidrossivalerato)). Sono totalmente biodegradabili e biocompatibili, ma le loro proprietà dipendono dalla composizione in monomeri, che a sua volta dipende dalla natura della fonte di carbonio utilizzata. In generale hanno

eccellenti proprietà di processabilità e sono resistenti all'acqua, hanno ottime proprietà meccaniche paragonabili a quelle di polimeri sintetici di largo utilizzo come PE, PP e PET. L'ostacolo fondamentale per il loro sviluppo su larga scala è quello dei costi di produzione.⁵

Per la quarta categoria ritroviamo i biopolimeri derivati dalla petrolchimica, come ad esempio i derivati da alcol polivinilico come i copolimeri solubili in acqua commercializzati col marchio Hydrolene[®], da alcuni poliesteri, da poliesteriammidi, da copoliesteri alifatici-aromatici

3.2 I polimeri dell'acido lattico

L'acido lattico è un acido organico (acido 2-idrossipropoico) che si può trovare in molti prodotti di origine naturale. Fu isolato per la prima volta dal latte nel 1780 dal chimico svedese Scheele e fu prodotto per la prima volta commercialmente nel 1881. La solidificazione per auto-esterificazione venne ottenuta già alcuni anni dopo il primo isolamento. La dimerizzazione dell'acido lattico in lattide e la seguente polimerizzazione con l'apertura dell'anello sono citate per la prima volta da Carothers nel 1932.⁶ All'epoca, però, l'utilizzo dei polimeri costituiti da unità di acido lattico venne considerato impossibile a causa della loro instabilità all'umidità. Proprio grazie a questa loro caratteristica, invece, vennero rivalutati negli anni '60 e divennero evidenti i vantaggi per un impiego nel campo delle applicazioni mediche sottoforma di fibre. Da allora c'è stato un costante incremento della ricerca nel campo dei polimeri dell'acido lattico, dapprima esclusivamente per un'applicazione medica, successivamente anche per altri usi.

L'acido lattico, dal punto di vista chimico, è un semplice idrossiacido che presenta un carbonio asimmetrico (figura 3.1). È quindi una delle più piccole molecole dotate di attività ottica, ovvero la capacità di ruotare il piano di vibrazione della luce polarizzata. L'enantiomero L(+) viene prodotto dalla ghiandole mammarie dei mammiferi, mentre i sistemi batterici producono entrambi gli enantiomeri.

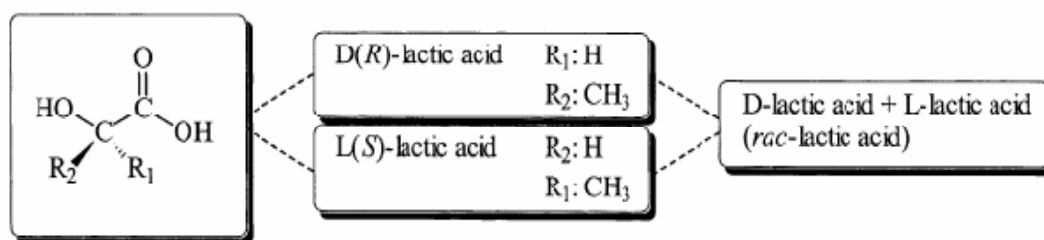


Figura 3.1: Formula dell'acido lattico e dei suoi stereoisomeri.

La maggior parte dell'acido lattico prodotto a livello industriale è ottenuto grazie alla fermentazione batterica: il glucosio, ricavato da polimeri più complessi, entra nella glicolisi e alla fine il piruvato viene trasformato in acido lattico grazie all'azione dell'enzima lattato deidrogenasi. Il rapporto tra i due stereoisomeri D e L viene determinato dalla specificità dell'enzima. Oltre al glucosio anche altri carboidrati possono essere utilizzati (es. maltosio, lattosio, saccarosio) come materiale di partenza, a seconda delle potenzialità dei vari ceppi batterici.

Per la fermentazione vengono usati principalmente batteri omofermentanti (genere *Lactobacillus*, *Lactococcus*), che danno come prodotto finale della fermentazione esclusivamente acido lattico.

Il polimero ottenuto dall'acido lattico prende il nome di acido polilattico (PLA) e chimicamente appartiene alla famiglia dei poliesteri alifatici ed è un polimero termoplastico e biodegradabile di origine vegetale che viene prodotto con processi di fermentazione e distillazione a partire da amido, principalmente di mais. E' un polimero trasparente, brillante, resistente e rigido che può essere facilmente processato con i macchinari standard per produrre film, fibre o recipienti termoformati. Ha proprietà simili al polistirene (PS).

L'acido polilattico è uno dei pochi polimeri nel quale la struttura stereochimica può essere facilmente modificata attraverso la polimerizzazione di una miscela controllata dei due stereoisomeri D e L. In questo modo si produce un polimero ad elevato peso molecolare più o meno cristallino che può essere usato per il contatto alimentare in quanto generalmente riconosciuto come sicuro (GRAS, *generally recognised as safe*).⁵ Per poter essere prodotto su larga scala l'acido polilattico deve possedere un'adeguata stabilità termica, in modo da mantenere il peso molecolare e le proprietà e di evitare la degradazione.

I polimeri dell'acido lattico vanno incontro a degradazione a temperature superiori ai 200°C, a causa di fenomeni di idrolisi, scissione della catena principale a causa di ossidazioni, reazioni di transesterificazione inter- e intra-molecolari e riformazione dei lattidi.⁷ La degradazione dipende dal tempo, dalla temperatura, dalla presenza di impurità a basso peso molecolare e dalla concentrazione dei catalizzatori.

Catalizzatori e oligomeri, infatti, diminuiscono la temperatura di degradazione aumentando quindi il grado di degradazione stesso. Inoltre possono causare elevata viscosità e cambiamento nella proprietà reologiche del polimero, un peggioramento delle proprietà meccaniche e la comparsa di fumo durante il processo produttivo.

Il PLA può essere degradato in natura per semplice idrolisi dei legami estere e non richiede la presenza di enzimi per catalizzare tale reazione. Il tasso di degradazione dipende dalle dimensioni e dalla forma dell'articolo, dal rapporto tra gli isomeri e dalla temperatura alla quale avviene l'idrolisi.

Il processo di degradazione prevede due diversi step:

1. idrolisi della catena per ottenere oligomeri a più basso peso molecolare. Questa fase viene accelerata dalla presenza di acidi o basi, mentre la durata dipende molto dalla temperatura e dal livello di umidità. E' stato dimostrato che la reazione è autocatalitica a causa della presenza dei gruppi carbossilici terminali negli oligomeri che si formano per effetto dell'idrolisi.⁸

2. Digestione dei prodotti dell'idrolisi da parte dei microrganismi fino ad ottenere anidride carbonica, acqua e compost.

I polimeri possono essere sintetizzati in due diversi modi e il metodo di sintesi ne influenza la nomenclatura: in genere, i polimeri derivati dall'acido lattico tramite reazione di policondensazione (PC) diretta dell'acido lattico vengono chiamati *poly(lactic acid)*, mentre i polimeri ottenuti tramite polimerizzazione con apertura dell'anello (*ring-opening polymerization*, ROP) attraverso l'intermediario lattide vengono detti *poly(lactide)*. Con il termine PLAs ci si riferisce ad entrambi.

La policondensazione diretta usa come monomero l'acido lattico; l'acqua viene eliminata per condensazione e attraverso l'uso di un solvente sotto vuoto spinto e a elevata temperatura (figura 3.2).

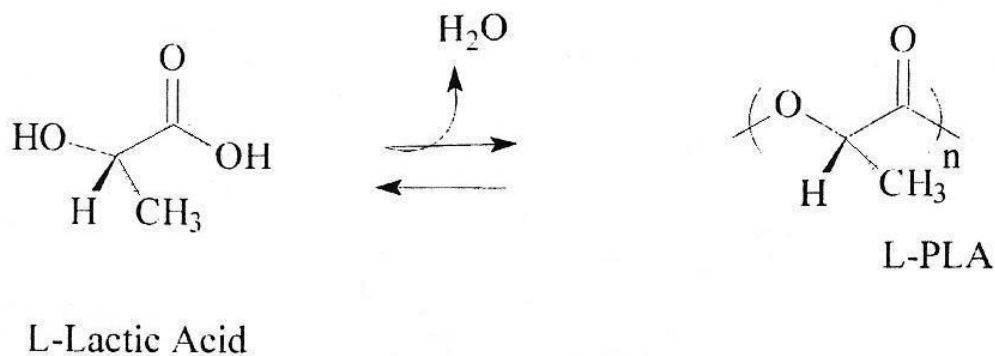


Figura 3.2: Processo di policondensazione diretta dell'acido (L)-lattico

Il lato negativo della policondensazione diretta è che si tratta di una reazione di equilibrio, dove è molto difficile rimuovere le quantità residue di acqua, limitando quindi il peso molecolare raggiungibile nel prodotto finale. Di conseguenza con la policondensazione si possono produrre solo polimeri a peso molecolare basso o intermedio, fragili e simili al vetro, inutilizzabili proprio a causa delle scarse proprietà meccaniche. Il basso peso molecolare è dovuto anche alla presenza di impurità. Per ovviare a tale inconveniente sono state messe a punto diverse soluzioni come l'utilizzo di coadiuvanti per favorire l'esterificazione (es. 2-triclorometile carbonato) oppure di agenti che favoriscono l'estensione della catena (es. isocianati, acido cloridrico) e quindi, di fatto, incrementano il peso molecolare.

Ovviamente tutto questo aumenta i costi e la complessità del processo, oltre al fatto che alcuni agenti utilizzati potrebbero non essere biodegradabili.

Recentemente la Mitsui Toatsu Chemicals ha sviluppato un nuovo processo di policondensazione dove si utilizza la distillazione azeotropica. Si utilizza un solvente ad elevata temperatura di ebollizione per rimuovere l'acqua ed ottenere, quindi, polimeri ad elevato peso molecolare, anche superiore ai 300.000 Da, senza ricorrere all'utilizzo di coadiuvanti o di *chain-extender*.

La seconda categoria di polimeri ricavati dall'acido lattico sono quelli ottenuti per polimerizzazione con apertura dell'anello del lattide. Questo tipo di reazione fu realizzata per la prima volta da Carothers nel 1932, ma polimeri ad elevato peso molecolare non furono ottenuti fino a che la DuPont nel 1954 non migliorò le tecniche di purificazione del lattide. Il processo è stato poi perfezionato dalla Cargill Dow.

Nella prima fase del processo l'acqua viene rimossa in condizioni moderate (e senza l'uso di solventi) per produrre un pre-polimero dal basso peso molecolare. Questo pre-

polimero viene poi depolimerizzato con un catalizzatore per formare una miscela composta dal dimero intermedio ciclico definito lattide.

Il lattide viene successivamente polimerizzato in una polimerizzazione ad apertura di anello senza uso di solventi, impiegando un catalizzatore a base di stagno. Il prodotto finale sono i granuli di polilattide (figura 3.3).

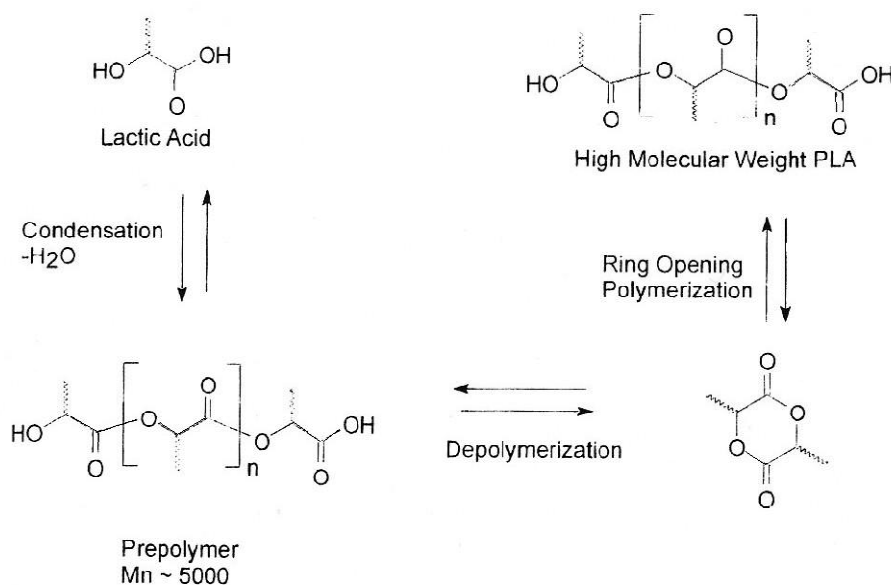


Figura 3.3: Produzione di PLA tramite pre-polimero e lattide

Per quanto riguarda le forme cristalline del PLA, per cristallizzazione dal fuso o da soluzione si ottiene la forma α , che è la forma polimorfa più comune.⁹⁻¹⁴ De Santis e Kovacs¹⁰ stabilirono che la conformazione delle catene nella forma α è un'elica sinistra 10_7 per l'isomero L (PLLA) e un'elica destra 10_3 per l'isomero D (PDLA) (figura 3.4 a). Due catene sono incluse in una cella ortorombica di parametri $a = 1.06$ nm, $b = 0.610$ nm e $c = 2.88$ nm. Il rapporto tra gli assi a e b , 1.737, è quasi uguale a $\sqrt{3}$, indicando un impacchettamento pseudo-esagonale delle eliche. Studi più recenti, riportano parametri leggermente differenti per la cella, ma la struttura cristallina in dettaglio non è stata determinata; Hoogsten *et al.*¹¹ osservarono riflessi $00l$ extra che suggeriscono deviazioni dalla conformazione pura ad elica 10_7 e 10_3 .

La seconda forma cristallina, in seguito forma β , fu osservata per la prima volta nel 1982 da Eling *et al.*¹⁵ durante studi condotti su fibre di PLLA. Tale forma si ottiene per elevate condizioni di drawing e alte temperature.^{11, 16} In accordo con gli studi di Puggiani *et al.*, si ritiene che la forma β abbia una struttura frustrata, contenente tre eliche 3_1 (figura 3.4 b) in una cella trigonale con $a=b= 1.052$ nm e $c= 0.88$ nm.¹⁷

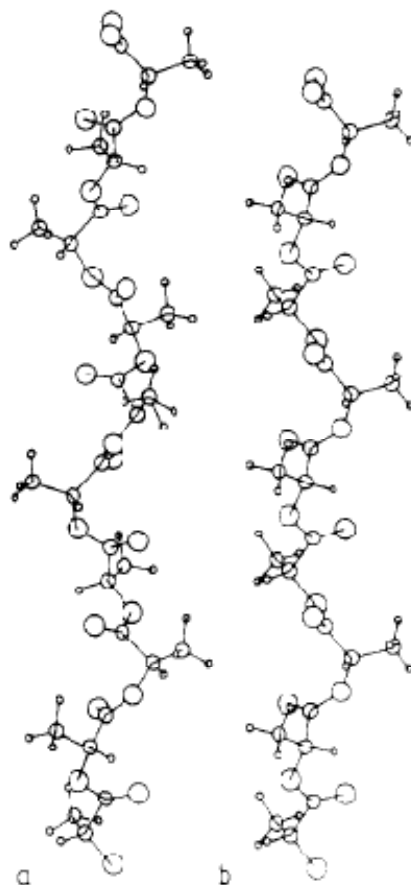


Figura 3.4: Proiezione lungo l'asse di catena del PLLA nella conformazione ad elica 10_3 nella forma α (a) e ad elica 3_1 nella forma β (b).¹¹

Cartier *et al.*¹⁶ hanno riportato che per cristallizzazione epitassiale del PLLA su un singolo substrato, esametilbenzene, si ottengono due forme cristalline. In particolare a 155 °C si ottiene la fase α e a 140°C si ottiene una terza modificazione cristallina, forma γ , che presenta due eliche antiparallele 3_1 impacchettate in una cella ortorombica con $a = 0.995$ nm, $b = 0.625$ nm e $c = 0.88$ nm (figura 3.5). La relazione di antiparallelismo tra eliche prime vicine lungo **b** è dovuta al fatto che le catene di PLLA (PDLA) hanno una proprietà direzionale per cui i legami che connettono i metili ai carboni terziari nella catena principale possono essere orientati o tutti up o tutti down rispetto all'asse c orientato come in figura 3.5 b. Catene isochirali entrambe up o entrambe down sono definite isocline o parallele nel presente contesto; catene di direzionalità opposta sono definite anticline o antiparallele nel presente contesto.

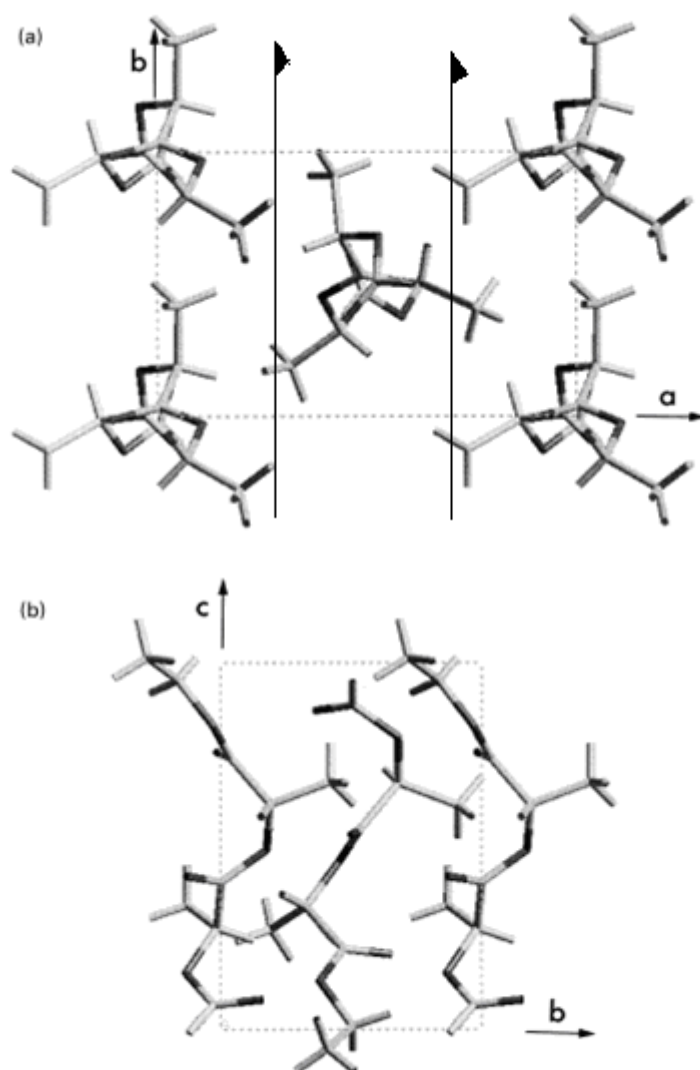


Figura 3.5: (a) Proiezione lungo l'asse di catena e (b) lungo l'asse a della cella elementare del modello strutturale della forma γ del PLLA prodotta per cristallizzazione epitassiale su esametilbenzene a 140°C. Le due eliche antiparallele sono in relazione tra loro tramite un asse 2_1 parallelo a b .¹⁶

3.3 I copolimeri blocchi del PLA e potenziali applicazioni

Un potenziale svantaggio dell'uso dei polimeri dell'acido lattico è la loro natura idrofobica che si traduce in una bassa velocità di degradazione idrolitica, sia nelle forme enantiomeriche semicristalline (PLLA, PDLA) che nella forma atattica amorfa (PDLLA).

Una possibile soluzione al problema è stata individuata sintetizzando copolimeri a blocchi in cui sequenze polilattidiche sono concatenate a sequenze di poliossietilene (PEO).

Tipicamente il poliossietilene è un polimero idrofilo e non degradabile. Esso è di particolare interesse per le applicazioni in campo biomedico grazie alla sua buona biocompatibilità e alla sua tossicità molto ridotta. Infatti è prontamente espulso dai reni se il suo peso molecolare è relativamente basso (<2000 Da).

La cella elementare del PEO è monoclinica (figura 3.6 b) con $a = 0.805$, $b = 1.304$, c (asse di fibra) $= 1.948$ nm e $\beta = 125,4^\circ$ e ci sono quattro eliche 7_2 per cella.¹⁸ Successivamente fu trovata, in campioni sottoposti a larghe deformazioni, una modificazione triclinica con $a = 0.471$, $b = 0.444$, $c = 0,712$ nm; $\alpha = 62,8$, $\beta = 93,2$ e $\gamma = 111,4^\circ$ caratterizzata da catene in conformazione zig-zag planare (figura 3.6 a).¹⁹ Dopo la rimozione della tensione, la conformazione della catena ritorna rapidamente ad essere ad elica 7_2 .

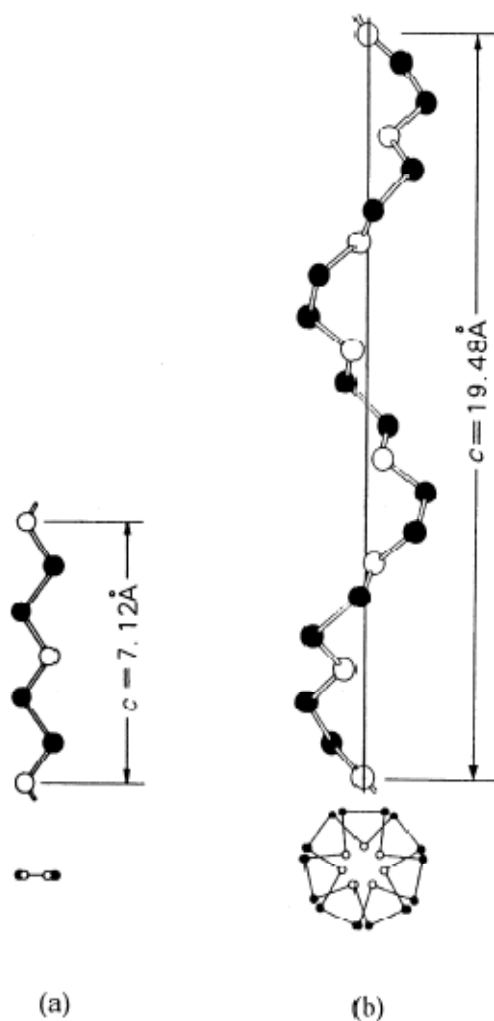


Figura 3.6: Illustrazione schematica delle conformazioni di catena del PEO nello stato cristallino: (a) zig-zag planare (b) elica 7_2 .²⁰

I copolimeri dell'acido polilattico, grazie alle loro buone proprietà meccaniche unite all'elevata biocompatibilità e biodegradabilità, sono utilizzati anche in medicina per applicazioni quali protesi per la fissazione di fratture in chirurgia maxillo-facciale e per suture biodegradabili.²¹

La copolimerizzazione a blocchi di ossido di etilene e lattide permette di ottenere materiali polimerici nuovi con proprietà fisiche, chimiche e biologiche adatte ad usi specifici. Infatti, utilizzando segmenti di diversa natura, idrofilica e idrofobica, è possibile ottenere sia sistemi anfifilici a diverso rapporto idrofilicità/idrofobicità sia variare opportunamente le proprietà chimico fisiche e la cinetica di degradazione modulando le dimensioni e le architetture dei diversi blocchi.²¹ Le applicazioni di questi copolimeri sono varie. Un classico esempio è l'utilizzo come matrici per il rilascio

controllato dei farmaci. Infatti la diversa natura dei due blocchi, idrofilica del PEO e idrofobica del PLA, favorisce la naturale tendenza di questi sistemi ad autoaggregarsi in ambiente acquoso in strutture ordinate di tipo *core-shell* di forma sferica e dimensioni nanoscopiche. Il *core* è formato unicamente dal segmento di tipo idrofobico ed è quello nel quale si possono caricare farmaci lipofili; il guscio, a sua volta, è tutto di natura idrofilica ed ha il doppio compito di proteggere il *core* e assicurare alla nanoparticella solubilità in ambiente acquoso e, dunque, il trasporto del farmaco (figura 3.7).²²

Altre applicazioni di interesse riguardano la progettazione di nanostrutture. Infatti, se i due blocchi polimerici sono chimicamente incompatibili si ha separazione di fase con segregazione spontanea delle macromolecole differenti in diversi micro domini (come descritto nel Capitolo I). Questo fenomeno di "*self-assembly*" produce la formazione spontanea di nanostrutture.²³ Infatti, il compromesso tra la tendenza alla separazione di fase e la connettività chimica produce la formazione di strutture periodiche, dell'ordine di grandezza dei nanometri, in cui sia la periodicità che le dimensioni dei domini dipendono dalle lunghezze dei blocchi, e, quindi, dalle masse molecolari.

Solo recentemente i copolimeri a blocchi hanno suscitato grande interesse per applicazioni nel campo delle nanotecnologie.²⁴⁻²⁶ Infatti, la possibilità di manipolare l'architettura molecolare attraverso sintesi chimica, rende questi sistemi ideali per la progettazione di nanostrutture per applicazioni specifiche, come ad esempio la creazione di *patterns* ordinati sulla superficie di film sottili, di grande importanza per l'industria elettronica ed optoelettronica. La varietà di architetture molecolari consente di creare *patterns* sulla superficie di films sottili difficilmente realizzabili con le tecniche tradizionali di litografia.

Pertanto in questo Capitolo si riportano i risultati degli studi effettuati su copolimeri a blocchi semicristallini a base di poli(L-lattide) e poliossietilene. Anche per questi campioni è possibile ottenere, mediante cristallizzazione epitassiale, domini lamellari ordinati su larga scala. La presenza di blocchi idrofobici (PLLA) e idrofilici (PEO), assicura la successiva funzionalizzazione di tali superfici, per la costruzione di dispositivi da utilizzare per il riconoscimento molecolare.

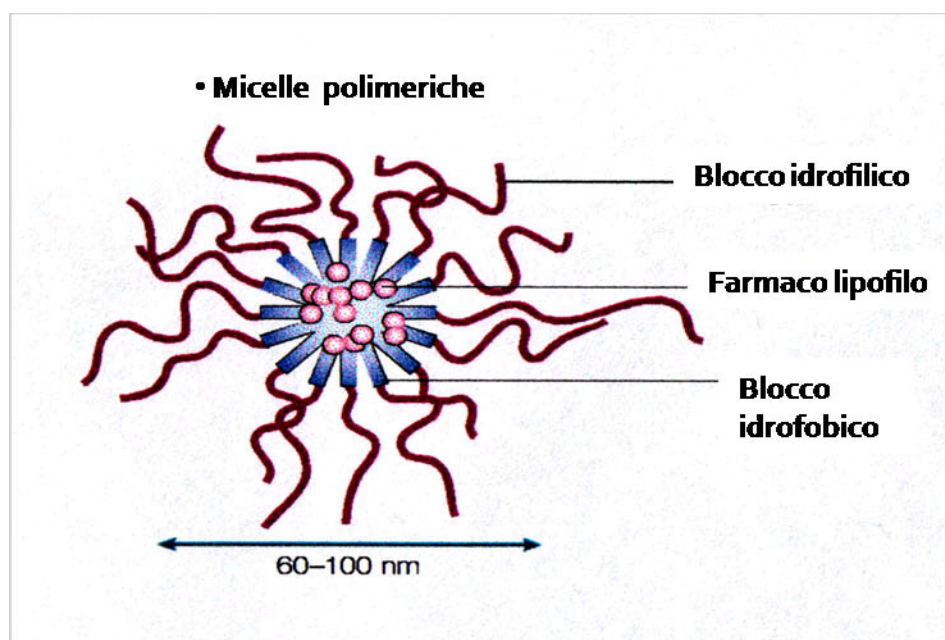


Figura 3.7: Struttura *core-shell* di un copolimero anfifilico in ambiente acquoso

3.4 Materiali

Sono stati presi in esame sei diversi campioni di copolimeri a blocchi a base di poli(L-lattide) e poliossietilene con tre diverse architetture e con diverse percentuali in volume di PLLA (procedura sintetica riportata in appendice A7). I campioni sono stati forniti dalla Dr.ssa Lorella Izzo dell'Università degli Studi di Salerno e dalla Prof. Daniela Pappalardo dell'Università del Sannio.

I campioni analizzati presentano un nucleo costituito dal PEO-monometiletere (m-PEO) dendronizzato ad un'estremità, il quale, per reazione con alluminio trimetile, viene usato come macroiniziatore per la polimerizzazione ad apertura di anello (ROP) del lattide. I copolimeri sono stati ottenuti in presenza di L-lattide, che porta alla formazione di blocchi stereoregolari PLLA. Sono stati ottenuti sia copolimeri a blocchi PEO-PLLA ad architettura lineare, sia ad architettura dendronizzata di prima generazione (G1) e di seconda generazione (G2). La struttura finale dei copolimeri è riportata in figura 3.8. Nei copolimeri ad architettura dendronizzata G1 ciascun nucleo (m-PEO) reca due rami, costituiti da blocchi PLLA (figura 3.8 B), nel copolimero ad architettura dendronizzata G2 il nucleo (m-PEO) reca due rami che a loro volta si snodano in altrettanti rami, costituiti da blocchi PLLA (figura 3.8 C)

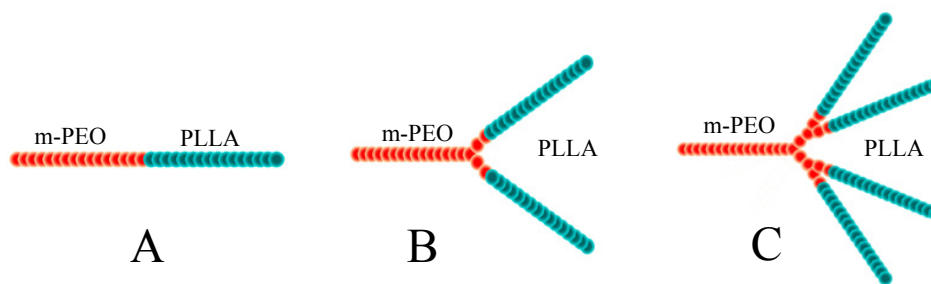


Figura 3.8: Struttura dei copolimeri PEO-PLLA presi in esame ad architettura lineare (A), dendronizzata di prima generazione G1 (B) e dendronizzata di seconda generazione G2 (C).

In tabella 3.1 sono elencati i campioni oggetto di studio di questo lavoro di tesi con i valori massa molecolare media numerica (M_n), l'indice di polidispersione delle masse molecolari P.I. (M_w/M_n), la percentuale molare (x_{LA}) di unità di acido L-lattico (LA), la percentuale in volume (f_{PLLA}) e la frazione ponderale (w_{PLLA}) dei blocchi di poli(L-lattide).

Il polioossietilene monometiltere utilizzato è in tutti i casi un prodotto commerciale di massa molecolare media numerica di circa 2000, ad eccezione del campione L-11 in cui il polioossietilene monometiltere ha massa molecolare media numerica di circa 5000 Da.

La percentuale molare di LA è stata determinata attraverso spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare protonica $^1\text{H-NMR}$, mentre la percentuale in volume di PLLA è stata calcolata utilizzando la relazione:

$$f_{PLLA}(\%) = \frac{M_{n(PLLA)} / \rho_{(PLLA)}}{M_{n(PLLA)} / \rho_{(PLLA)} + M_{n(PEO)} / \rho_{(PEO)}} \times 100$$

Ove $M_{n(PLLA)}$ e $M_{n(PEO)}$ sono le masse molecolari medie numeriche dei blocchi PLLA e PEO mentre $\rho_{(PLLA)}$ e $\rho_{(PEO)}$ sono le densità dei due polimeri pari a 1.248g/cm^3

nel caso del PLLA²⁷ e 1.067g/cm³ nel caso del PEO.²⁸ Si noti che per la densità del PEO il valore utilizzato corrisponde a quella calcolata nel riferimento 116 a 80°C, nel fuso.

Tabella 3.1 Massa molecolare media numerica determinata dall'analisi GPC(M_n) e da analisi NMR (M_n (NMR)), indice di polidispersione delle masse molecolari (P.I. = M_w/M_n), percentuale molare (x_{LA}) di unità di acido lattico, percentuale in volume (f_{PLLA}) e frazione ponderale (w_{PLLA}) dei residui dell'acido lattico in catena dei copolimeri PEO-PLLA.

Architettura Lineare								
Campione	M_n (PEO)	M_n (kDa) ^a	M_n (NMR) ^b	M_n (calc.) ^c	P.I. ^a	x_{LA} (mol%) ^b	$f_{(PLLA)}(\%)$	w_{PLLA} ^a
L-1	2000	5.6	5.5	6.0	1.14	46	60	0.64
L-5	2000	9.5	7.7	10.1	1.17	64	76	0.79
L-11	5000	9.2			1.24	39	42	0.45
Architettura dendronizzata G1								
D-2	2000	15.7	10.7	10.5	1.18	73	78 ^e , 85 ^f	0.87
D-7	2000	n.d. ^d	18.8	18.9	n.d. ^d	84	88 ^e	0.89
Architettura dendronizzata G2								
G-9	2000	13.5	23.1	21.6	1.51	83	89 ^e , 83 ^f	0.85

a) Ottenuti da analisi GPC.

b) Ottenuti da analisi ¹H-NMR

c) Valori calcolati dai gradi di conversione usando la relazione:

$$M_n = M_n(PEO) + M(LA) \left(\frac{\text{mol LA reagito}}{\text{mol PEO}} \right)$$

con $M(LA)$ la massa dell'unità monomerica del PLLA pari a 72 Da.

d) Non disponibile.

e) Determinato dal valore di M_n calcolato.

f) Determinato dal valore di M_n sperimentale.

Le proprietà fisiche di tali copolimeri verranno confrontate con quelle degli omopolimeri PEO ($M_n \approx 2000$ Da), PEO ($M_n \approx 5000$ Da), PLLA ($M_n \approx 7161$ Da) e PLLA ($M_n \approx 30000$ Da). Si tratta di quattro campioni commerciali distribuiti dalla Aldrich.

I valori bassi dell'indice di polidispersione (P.I.) riportati in tabella 3.1 indicano che i polimeri prodotti sono effettivamente dei copolimeri e non una miscela di omopolimeri. Inoltre, i bassi valori dell'indice di polidispersione indicano che la ROP del lattide avviene senza trans-esterificazione. Il metodo impiegato, pertanto, consente un ottimo controllo della crescita delle catene polimeriche mediante semplice controllo dell'ammontare del lattide impiegato.

E' importante sottolineare che l'analisi GPC, seppur indicativa dell'indice di polidispersione, è poco accurata per la determinazione delle masse molecolari nel caso dei copolimeri ad architettura dendronizzata. Questo perché la calibrazione dello strumento è generalmente effettuata usando standard lineari e di conseguenza i polimeri analizzati dovrebbero avere la stessa struttura degli standard. In particolare, se comparati agli analoghi lineari di simile massa molecolare, il copolimero G2 mostra in soluzione un volume idrodinamico minore, mentre i copolimeri G1 presentano un volume idrodinamico maggiore^{29,30}. Per ovviare a tale problema, le masse molecolari dei copolimeri ottenuti sono state calcolate anche attraverso il grado di conversione del monomero usando la seguente equazione:^{31,32}

$$M_n = M_n(PEO) + M(LA) \left(\frac{mol\ LA\ reagito}{mol\ PEO} \right)$$

Dove il numeratore della frazione tra parentesi rappresenta le moli di unità di acido lattico che hanno reagito, $M(LA)$ la massa di tali unità, mentre il denominatore corrisponde alle moli di macroiniziatore PEO introdotte in ambiente di reazione.

In tabella 3.1 vengono elencati i valori delle masse molecolari determinate da analisi ¹H-NMR in soluzione $M_n(NMR)$. Si noti che in tutti i casi i valori di $M_n(NMR)$ sono in buon accordo con quelli calcolati $M_n(calc)$.³³

3.5 Analisi termica

Nelle figure 3.9 - 3.18 vengono riportati i termogrammi di prima e di seconda fusione e di cristallizzazione dei copolimeri PEO-PLLA così come ottenuti da sintesi e dei quattro omopolimeri (PEO con $M_n \approx 2000$ e $M_n \approx 5000$ Da, PLLA con $M_n \approx 7000$ Da e $M_n \approx 30000$ Da). Tutte le curve DSC sono state registrate con una velocità di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (metodologia riportata in appendice A1).

Le temperature di prima e seconda fusione e le temperature di cristallizzazione dei copolimeri e degli omopolimeri ricavate dai termogrammi DSC sono riportate in tabella 3.2, e in figura 3.19.

In tutti i termogrammi dei copolimeri sono presenti dei picchi endotermici a temperature maggiori di 120°C dovuti alla fusione del blocco cristallino di PLLA (curve a, c di figure 3.9 - 3.14) così come dei picchi esotermici dovuti alla cristallizzazione dello stesso (curve b di figure 3.9 - 3.14). Nel termogramma del copolimero lineare L-11 sono presenti, inoltre, anche dei picchi endotermici a temperature inferiori di 60°C dovuti alla fusione del blocco cristallino di PEO (curve a, c di figura 3.11) così come un picco esotermico dovuto alla cristallizzazione dello stesso alla temperatura di circa $29,5^\circ\text{C}$ (curva b di figura 3.11). I termogrammi DSC dei copolimeri (figure 3.9 - 3.14) indicano, quindi, che soltanto nel copolimero L-11 la cristallizzazione del blocco di PEO non è inibita dalla presenza del blocco di PLLA. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che a differenza degli altri copolimeri in cui il blocco di PLLA è molto più lungo di quello di PEO, il campione D-7 è caratterizzato da una lunghezza paragonabile dei due blocchi.²¹

Se si fa eccezione per il copolimero L-11 che differisce dagli altri copolimeri per il peso molecolare del blocco di PEO (5000 Da vs. 2000 Da per gli altri camponi), sia le temperature di fusione che le temperature di cristallizzazione aumentano all'aumentare della percentuale in volume di PLLA nel copolimero indipendentemente dalla sua architettura (lineare o dendronizzata di generazione 1 o dendronizzata di generazione 2) come mostrato in figura 3.11 A. Lo stesso andamento si registra per le temperature di transizione vetrosa (figura 3.19 B).

I copolimeri D-2, L-5, G-9 ed L-11 e l'omopolimero PLLA con $M_n \approx 7000$ Da presentano nel termogramma registrato durante il primo riscaldamento (curve a di figure 3.10 - 3.12, 3.14 e 3.17) un picco esotermico a $T \approx 93-109^\circ\text{C}$, dovuto alla “cold crystallization” seguito dalla fusione dei cristalli.

Nella curva di prima fusione del campione dendronizzato G1 D-7 inoltre è presente un picco endotermico a 53.1°C che potrebbe essere attribuito alla fusione di cristalli di poliossietilene.

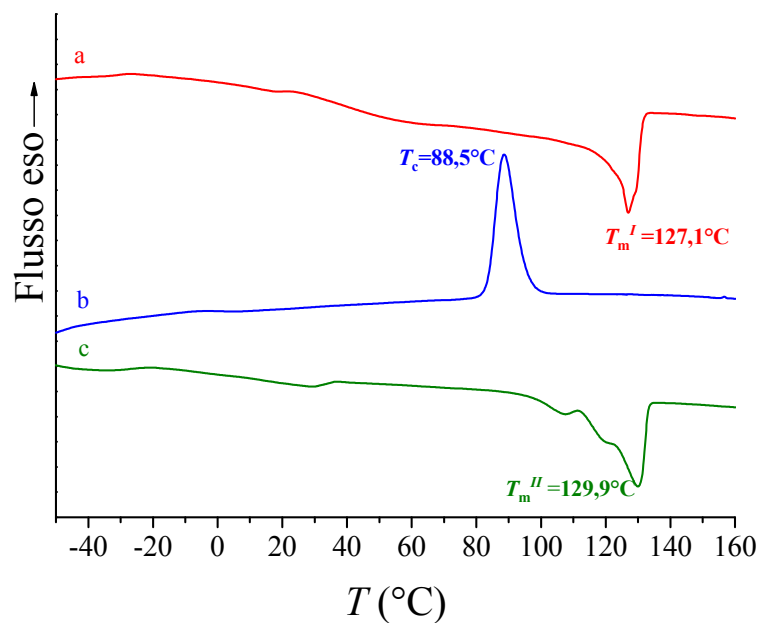


Figura 3.9: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione(b) e seconda fusione(c) del copolimero lineare L-1 con $f_{\text{PLLA}}=60\%$ registrati alla velocità di scansione di 10°C/min.

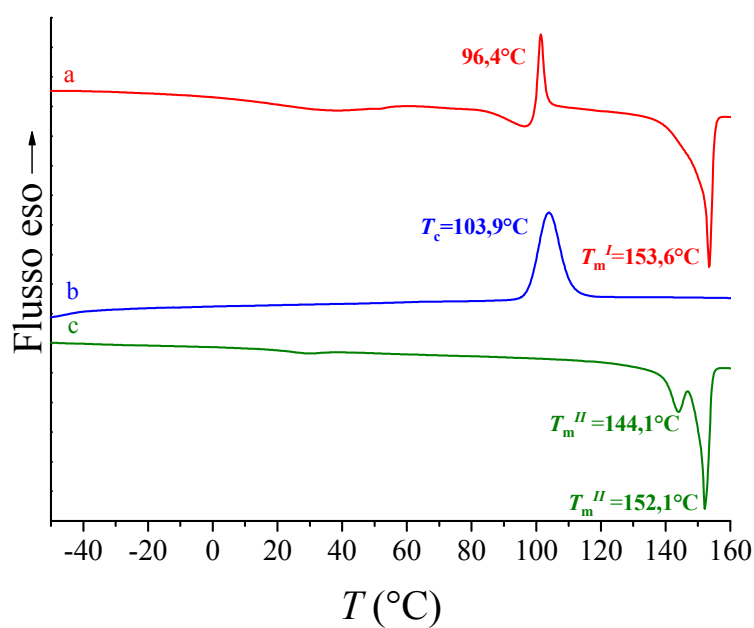


Figura 3.10: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del copolimero lineare L-5 con $f_{\text{PLLA}}=76\%$ registrati alla velocità di scansione di 10°C/min.

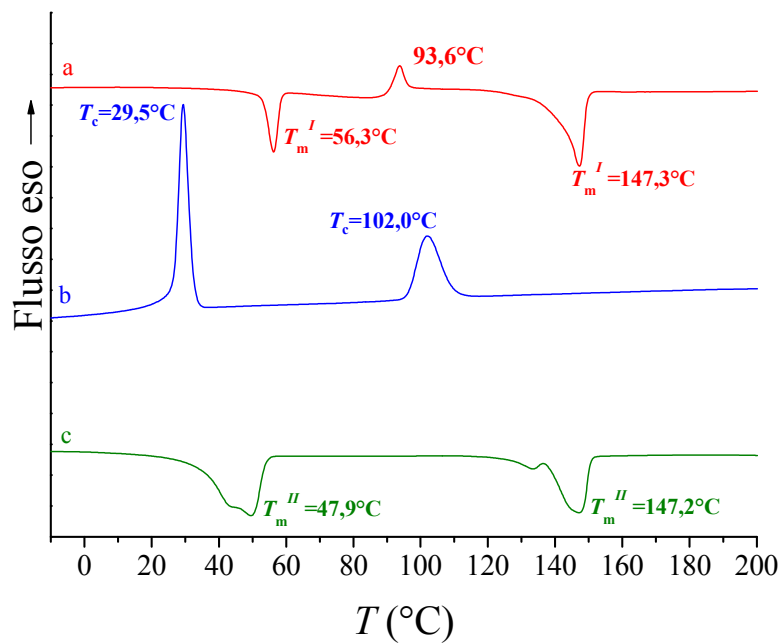


Figura 3.11: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del copolimero lineare L-11 con $f_{\text{PLLA}}=42\%$ registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

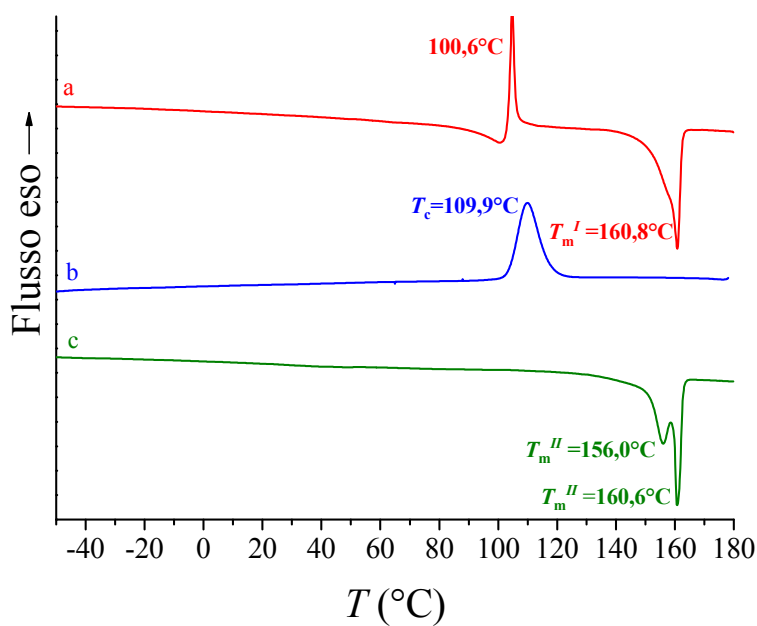


Figura 3.12: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del copolimero dendronizzato G1 D-2 con $f_{\text{PLLA}}=85\%$ registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

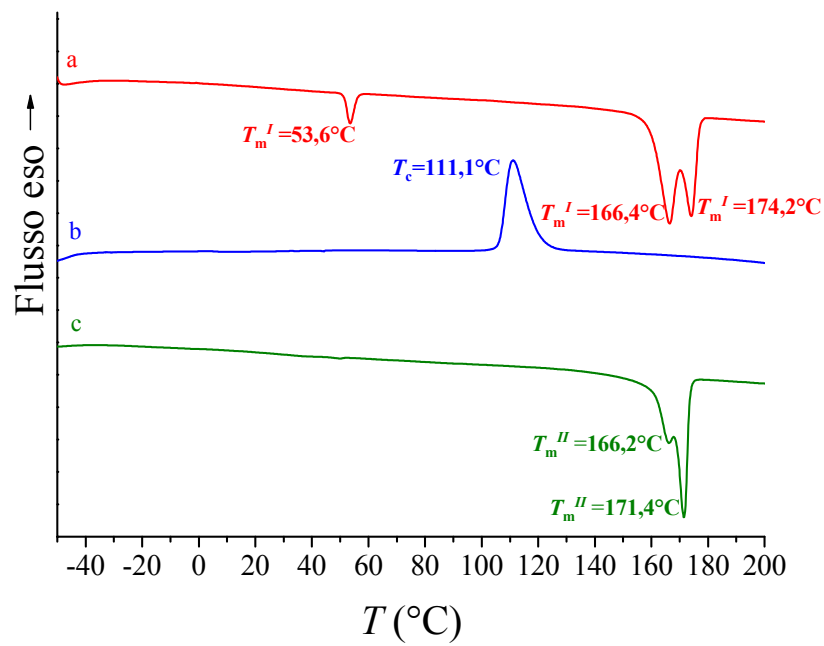


Figura 3.13: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del copolimero dendronizzato G1 D-7 con $f_{\text{PLA}}=88\%$ registrati alla velocità di scansione di $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

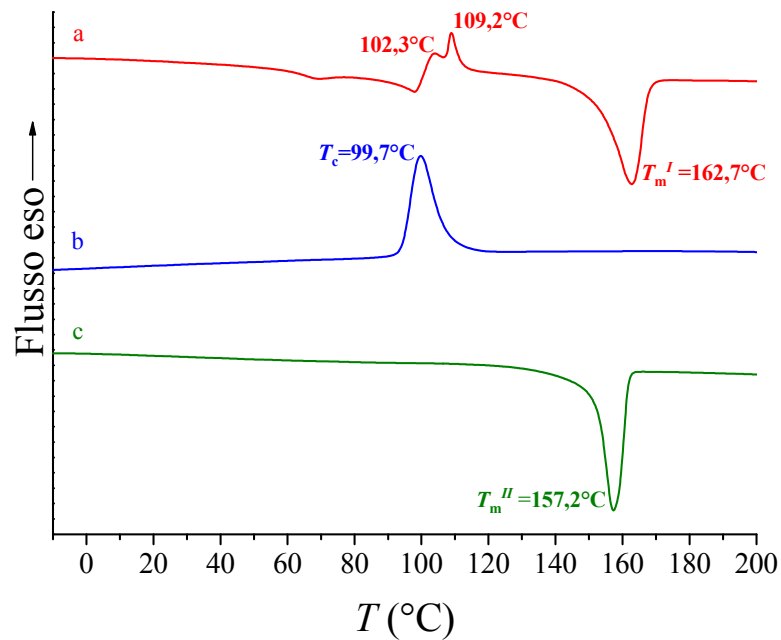


Figura 3.14: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del copolimero dendronizzato G2 G-9 con $f_{\text{PLA}}=83\%$ registrati alla velocità di scansione di $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

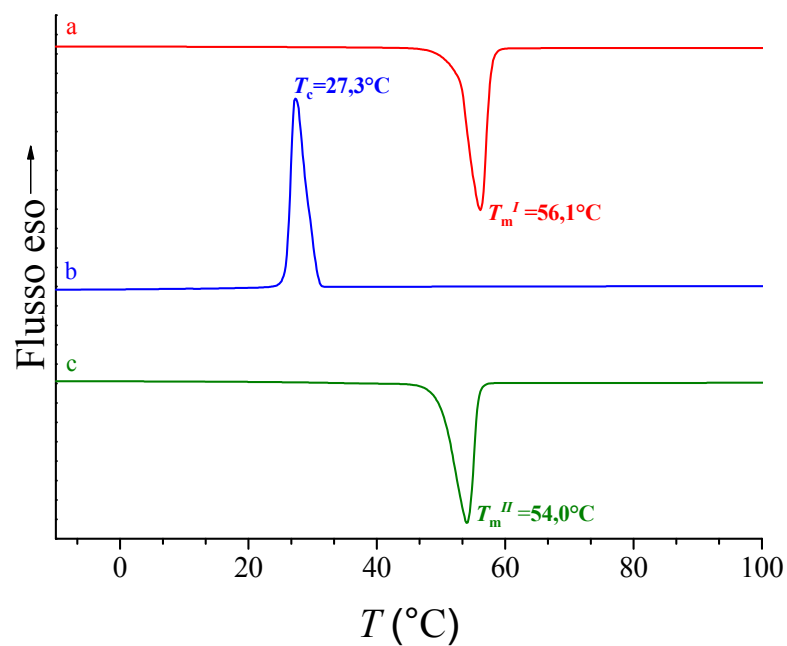


Figura 3.15: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del poliossietilene con $M_n \approx 2000$ Da registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

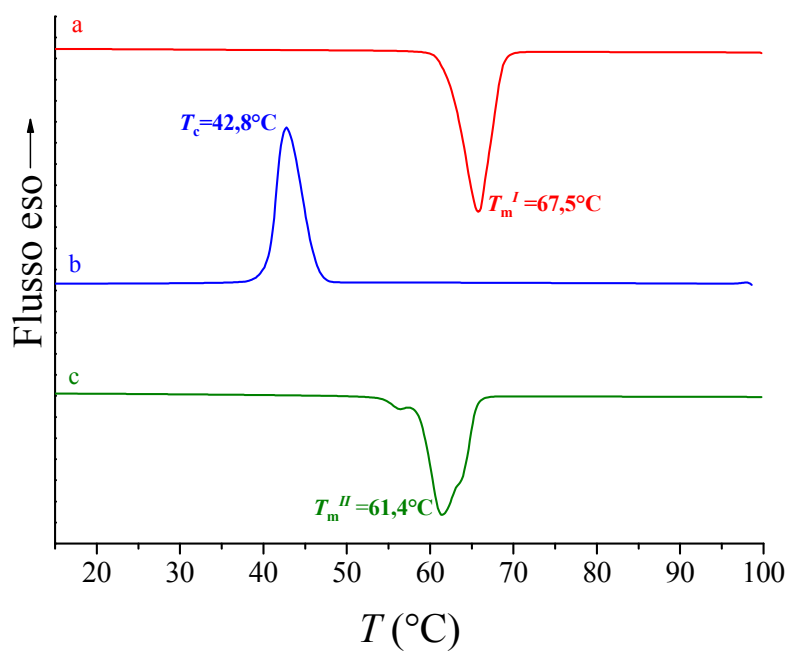


Figura 3.16: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del poliossietilene con $M_n \approx 5000$ Da registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

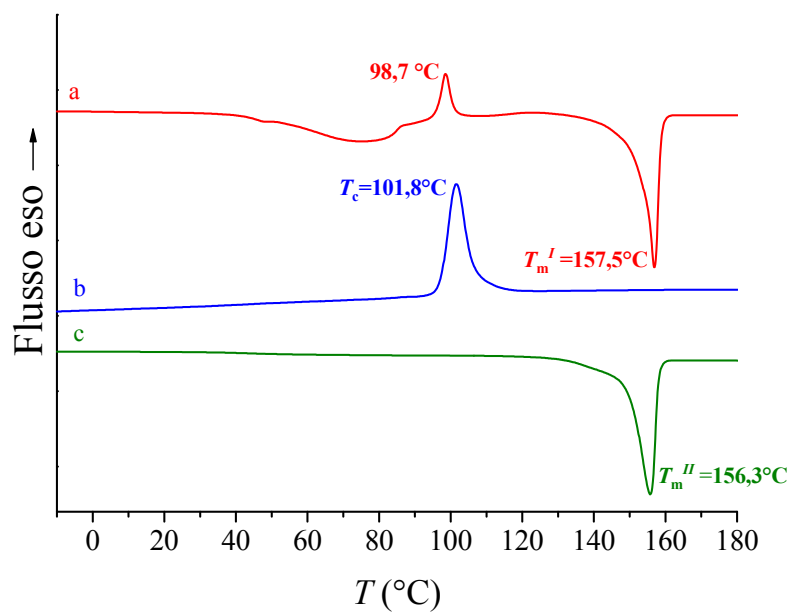


Figura 3.17: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del poli(L-lattide) con $M_n \approx 7000$ Da registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

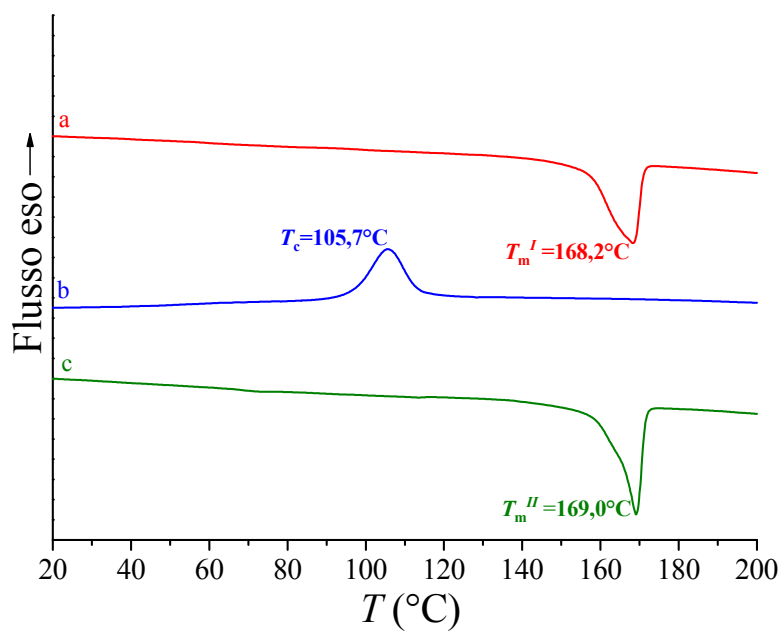


Figura 3.18: Termogrammi DSC di prima fusione (a), cristallizzazione (b) e seconda fusione (c) del poli(L-lattide) con $M_n \approx 30000$ Da registrati alla velocità di scansione di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

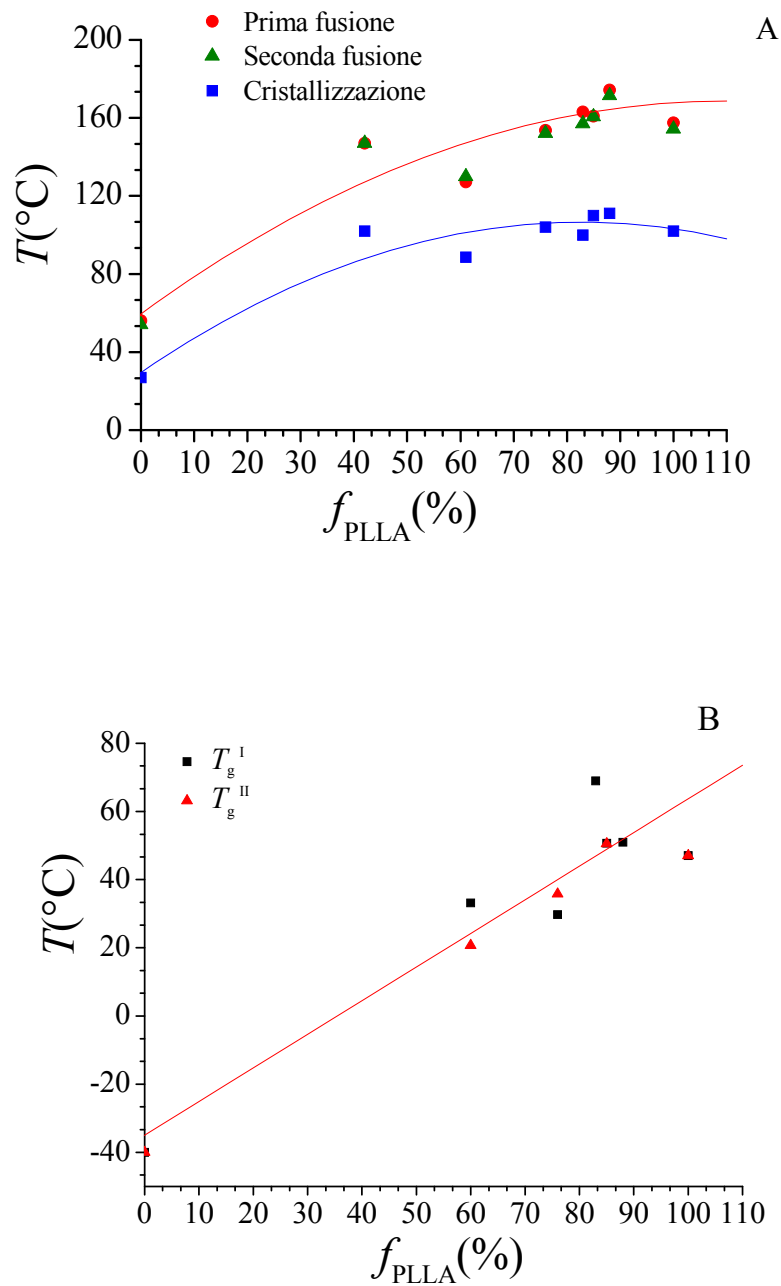


Figura 3.19: Temperature di I fusione, II fusione e cristallizzazione (A) e temperature di transizione vetrosa T_g (B) dei copolimeri PEO-PLLA e degli omopolimeri poliossietilene con $M_n \approx 2000$ Da e poli(L-lattide) con $M_n \approx 7000$ Da in funzione della percentuale in volume di PLLA.

Tabella 3.2 Valori della temperatura di transizione vetrosa(T_g^I , T_g^{II}), di fusione(T_m^I , T_m^{II}) e di cristallizzazione(T_c) e corrispondenti valori dell'entalpia di fusione e cristallizzazione(ΔH_m^I , ΔH_m^{II} , ΔH_c) dei copolimeri PEO-PLLA e dei corrispondenti omopolimeri. T_g^I , T_m^I , ΔH_m^I valori relativi alla prima fusione e T_g^{II} , T_m^{II} , ΔH_m^{II} valori relativi alla seconda fusione.

Campione	f_{PLLA} (%)	T_g^I (°C)	T_g^{II} (°C)	T_m^I (°C)	ΔH_m^I (J/g)	T_m^{II} (°C)	ΔH_m^{II} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
L-1 - lineare	60	-26.5 ^a ; 33.2 ^b	-28 ^a ; 20.7 ^b	127.1	-63.2	129.9	-28.7	88.5	26.8
L-5 - lineare	76	29.7	35.8	153.6	-42.7	152.1 ^c , 144.1 ^c	-31.6	103.9	26.0
L-11 - lineare	42	/	/	147.3; 56.3 ^d	-10.38 ^f ; -29.9 ^g	147.2, 49.7 ^e	-43.5 ^f ; 29.9 ^g	102; 29.5 ^d	44.2 ^h ; 263 ⁱ
D-2 - dendronizzato G1	85	50.7	50.5	160.8	-46.4	160.6 ^c , 156.0 ^c	-48.9	109.9	41.6
D-7 - dendronizzato G1	88	51.0	/	53.6 ^d ; 174.2 ^c , 166.2 ^c	-4.3 ^f ; -58.5 ^g	171.4 ^c , 166.2 ^c	-45.7	111.1	38.7
G-9 -dendronizzato G2	83	69,3	/	162,7	-43.3	157,2	-35.9	99,7	39.1
m-PEO ($M_n \approx 2000$)	0	-115 ; -40 ^l		56.1	-170.1	54.0	-181.0	27.3	166.6
m-PEO ($M_n \approx 5000$)	0	-115 ^l ; -40 ^l		66.7		61.4		42.8	
PLLA ($M_n \approx 7000$)	100	47	47	157.5		156.3		101.8	
PLLA($M_n \approx 30000$)	100	/	72.4	168.2	-57.6	169.0	-55.6	105.7	39.9

- a) Temperatura di transizione vetrosa relativa al blocco PEO.
b) Temperatura di transizione vetrosa relativa al blocco PLLA.
c) Temperatura di fusione relativa al blocco PLLA. Nei campioni L-5, D-2 e D-7 si osserva un doppio picco.
d) Temperatura di fusione relativa al blocco PEO.
e) Temperatura di cristallizzazione relativa al blocco PEO.
f) Entalpia di fusione relativa al blocco PEO.
g) Entalpia di fusione relativa al blocco PLLA.
h) Entalpia di cristallizzazione relativa al blocco PEO.
i) Entalpia di cristallizzazione relativa al blocco PLLA
l) Rif.34

3.6 Diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXS)

In figura 3.20 sono mostrati i profili di diffrazione dei raggi X di polveri (metodologia riportata in appendice A2) dei copolimeri PEO-PLLA e di due omopolimeri (poliossietilene con $M_n \approx 2000$ Da e poli(L-lattide) con $M_n \approx 30000$ Da).

Nei profili di diffrazione di tutti i copolimeri presi in analisi sono presenti riflessi a valori di $2\theta = 16.5^\circ$, 18.8° e 22° tipici dell'omopolimero PLLA nella forma α . Se si fa eccezione per il profilo di diffrazione del copolimero L-11, non è possibile stabilire, nei profili di diffrazione dei copolimeri analizzati, l'eventuale presenza di cristalli di poliossietilene in quanto i riflessi più intensi del PEO corrispondono a valori di $2\theta = 19^\circ$ e 23° , e potrebbero essere nascosti dai riflessi del blocco PLLA più abbondante. Il profilo di diffrazione del copolimero L-11 include sia i riflessi caratteristici del PEO a $2\theta = 19$ e 23° , sia il riflesso caratteristico del PLLA a $2\theta = 16.5^\circ$, probabilmente dovuto ad una forma cristallina del PLLA caratterizzata da un elevato grado di disordine. Ciò è indice della presenza di microdomini cristallini di PEO e di PLLA in accordo con i dati DSC.

In tabella 3.3 sono riportati i gradi di cristallinità (x_c) dei vari campioni.

Per individuare l'eventuale presenza di cristalli di PEO nei copolimeri sono stati registrati profili di diffrazione dei raggi X a diverse temperature, determinando la variazione relativa dell'intensità dei riflessi in corrispondenza della temperatura di fusione e cristallizzazione del PEO a $\approx 55^\circ\text{C}$ e 27°C , rispettivamente.

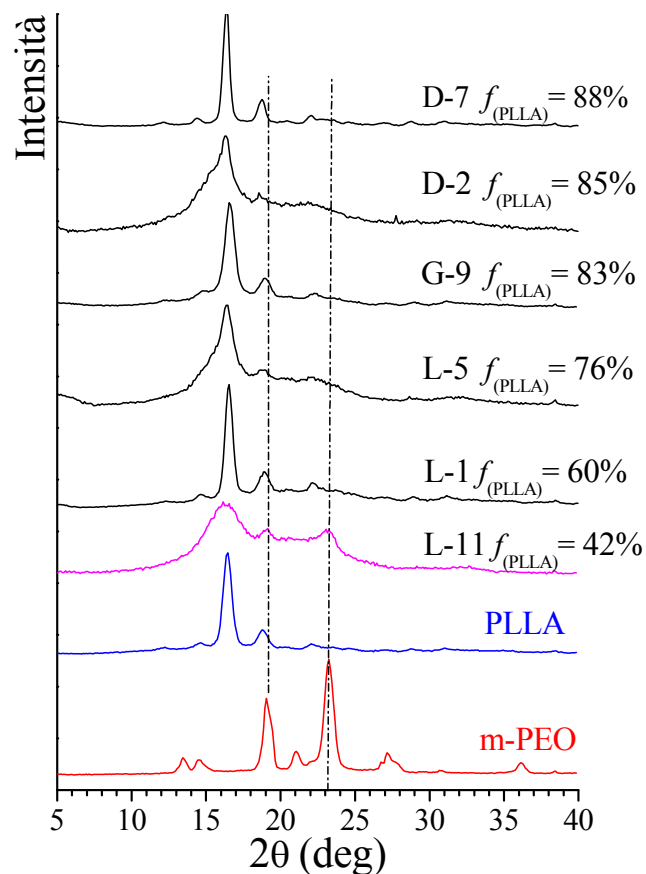


Figura 3.20: Profili di diffrazione dei raggi X di due omopolimeri (poliossietilene con $M_n \approx 2000$ Da e poli(L-lattide) con $M_n \approx 30000$ Da), e dei copolimeri tal quali lineari L-1, L-5, L-11, dendronizzati di prima generazione D-2 e D-7 e dendronizzato di seconda generazione G-9. Le linee verticali delineano le posizioni dei riflessi più intensi del PEO.

Tabella 3.3: Grado di cristallinità dei campioni dei copolimeri PEO-PLLA, rispetto al copolimero (x_c) e rispetto alla sola frazione ponderale di PLLA (x_c / w_{PLLA}).

Campione	$f_{PLLA}(\%)$	$x_c(\%)$	$x_c / w_{PLLA}(\%)$
L-1 lineare	60	47	73
L-5 lineare	76	31	39
L-11 lineare	42	27	60
D-2 dendronizzato G1	85	35	40
D-7 dendronizzato G1	88	63	71
G-9 dendronizzato G2	83	56	66

Nelle figure 3.21 - 3.25 sono riportati i profili di diffrazione dei copolimeri tal quali lineari L-1, L-5, L-11, e dendronizzati di prima generazione D-2 e D-7 a diverse

temperature. Ogni campione è stato inizialmente riscaldato fino a oltrepassare la temperatura di prima fusione ricavata dall'analisi calorimetrica e sono stati registrati profili di diffrazione a diverse temperature. Sono stati inoltre seguiti il processo di raffreddamento dal fuso e di seconda fusione. In particolare per il campione D-7, che presentava un picco endotermico in prima fusione a $\approx 53^\circ\text{C}$ nell'analisi al DSC, sono state effettuate delle scansioni a 25°C , 50°C , 60°C e 80°C . L'analisi dell'intensità relativa dei riflessi in funzione della temperatura dovrebbe evidenziare l'eventuale fusione e/o cristallizzazione dei cristalli di PEO.

Dai profili di diffrazione dei raggi X dei copolimeri tal quali lineari L-1, L-5, dendronizzati di prima generazione D-2 e D-7 registrati alle diverse temperature (figure 3.21, 3.22, 3.24, 3.25), non si nota alcun cambiamento marcato nell'intensità relativa dei riflessi. Ciò conferma che i cristalli che si ottengono nei copolimeri in esame sono essenzialmente dovuti alla cristallizzazione del componente più abbondante PLLA, e che la cristallizzazione del PEO è largamente inibita. Questo è in accordo con alcuni dati di letteratura che indicano che nei copolimeri a blocchi PEO-PLLA si riesce ad avere cristallizzazione di entrambi i blocchi solo quando questi sono di lunghezza paragonabile.²¹ A conferma di ciò il copolimero L-11, caratterizzato da una lunghezza paragonabile dei due blocchi, presenta nei profili di diffrazione dei raggi X di primo riscaldamento (figura 3.23 A) oltre ai riflessi caratteristici del PLLA anche i riflessi caratteristici del PEO fino a 50°C temperatura oltre la quale si ha la fusione dello stesso. Si noti tuttavia che nei profili di diffrazione dei raggi X registrati durante il raffreddamento e il successivo riscaldamento (figure 3.23 B e C) non si osservano i riflessi tipici del PEO. Probabilmente la cristallizzazione del blocco PEO viene inibita per ragioni cinetiche, e solo nel caso del campione tal quale (ottenuto per precipitazione da soluzione) si nota la presenza di cristalli di entrambi i blocchi. Le principali differenze nei profili di diffrazione di raggi X delle figure 3.21 - 3.25 riguardano un graduale spostamento dei picchi a valori di 2θ più bassi all'aumentare della temperatura che riflette l'espansione termica degli assi della cella elementare del PLLA, e il miglioramento delle qualità dei cristalli di PLLA all'aumentare della temperatura, e/o l'eventuale incremento del grado di cristallinità. Il miglioramento della qualità dei cristalli (grado di perfezione e aumento delle dimensioni) si verifica soprattutto nel caso dei campioni tal quali L-5, L-11 e D-2 (figure 3.22 A-3.24 A), che inizialmente presentano riflessi con larghezza a mezza altezza nettamente maggiore rispetto agli altri campioni. Infatti la larghezza a mezza altezza dei riflessi di Bragg dei campioni L-5, L-

11 e D-2 a temperature maggiori di 100°C diminuisce nettamente, e aumenta anche il grado di cristallinità. Ciò è in accordo con il fatto che i campioni in questione (L-5 ed L-11 lineari e D-2 dendronizzato G1) tal quali durante la prima scansione in riscaldamento presentano un termogramma DSC con un picco esotermico dovuto a “cold crystallization” (curve a di figura 3.10 - 3.12).

Per meglio valutare eventuali cambiamenti strutturali che avvengono nei campioni tal quali per effetto della temperatura sono stati valutati gli indici di cristallinità dai profili di diffrazione dei raggi X di figura 3.21 - 3.25, riportati in tabella 3.4 e nelle figure 3.26 e 3.27.

Appare evidente che per i copolimeri L-5, L-11 ed D-2 l'indice di cristallinità rimane all'incirca costante fino alla temperatura di circa 100°C e tende in seguito ad aumentare gradualmente in corrispondenza del fenomeno della cold crystallization, per poi diminuire bruscamente in corrispondenza della temperatura di fusione. Per i campioni L-1 e D-7 (figure 3.26 A e 3.27 A), invece, si nota che l'indice di cristallinità rimane circa costante fino alla fusione del blocco PLLA. In nessun caso è possibile dall'andamento del grado di cristallinità in funzione della temperatura stabilire in maniera chiara l'eventuale fusione di cristalli di PEO, nemmeno nel caso del copolimero D-7 che presentava un endoterma di fusione a circa 55°C attribuibile alla fusione del blocco PEO, probabilmente perché durante il riscaldamento si verifica un lieve aumento del grado di cristallinità da parte del blocco PLLA che compensa la diminuzione del grado di cristallinità dovuto all'eventuale fusione del blocco PEO.

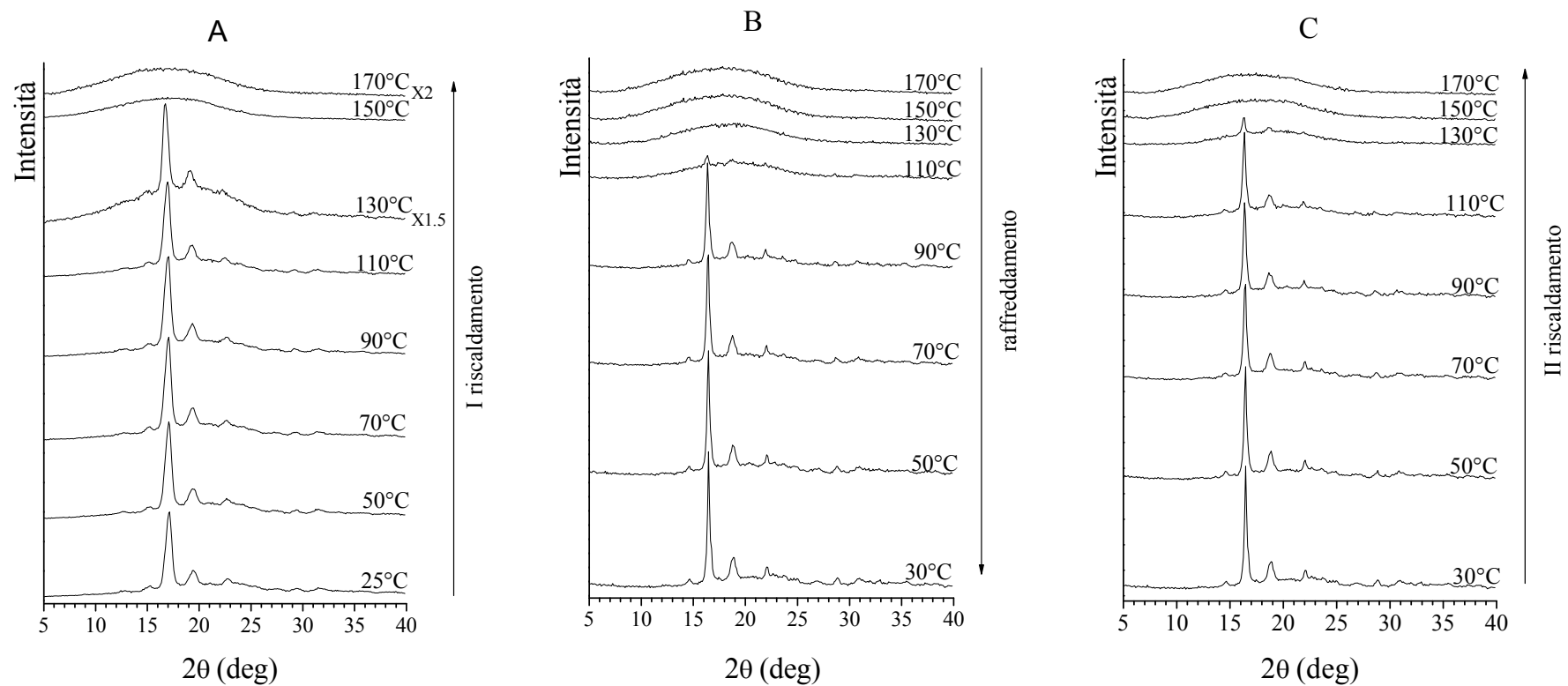


Figura 3.21: Profili di diffrazione dei raggi X del campione L-1 ad architettura lineare e $f_{\text{PLLA}}=60\%$ registrati a diverse temperature. (A) primo riscaldamento, (B) raffreddamento, (C) secondo riscaldamento. Alcuni profili sono stati scalati per il fattore moltiplicativo indicato, per amplificare l'intensità diffratta.

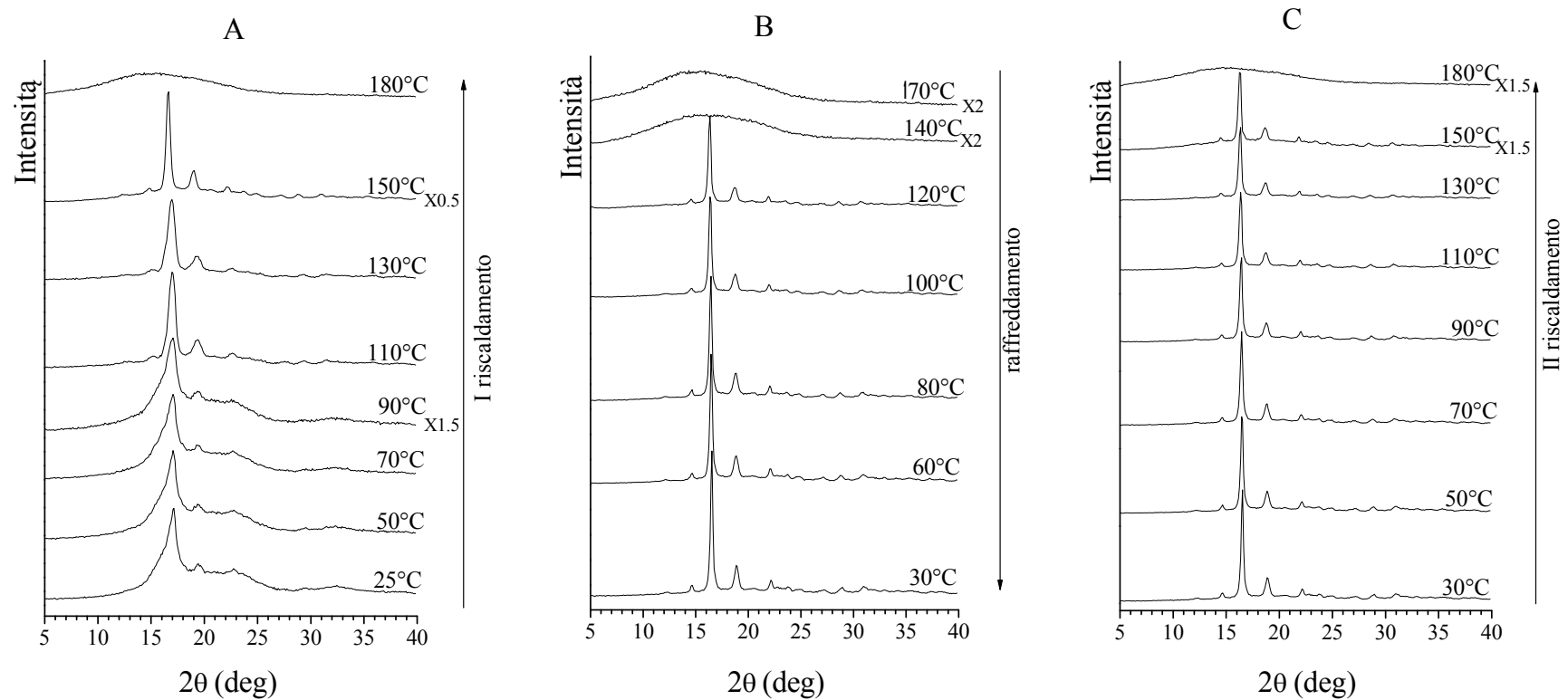


Figura 3.22: Profili di diffrazione dei raggi X del campione L-5 ad architettura lineare e $f_{\text{PLLA}}=76\%$ registrati a diverse temperature. (A) primo riscaldamento, (B) raffreddamento, (C) secondo riscaldamento. Alcuni profili sono stati scalati per il fattore moltiplicativo indicato, per amplificare o attenuare l'intensità diffratta.

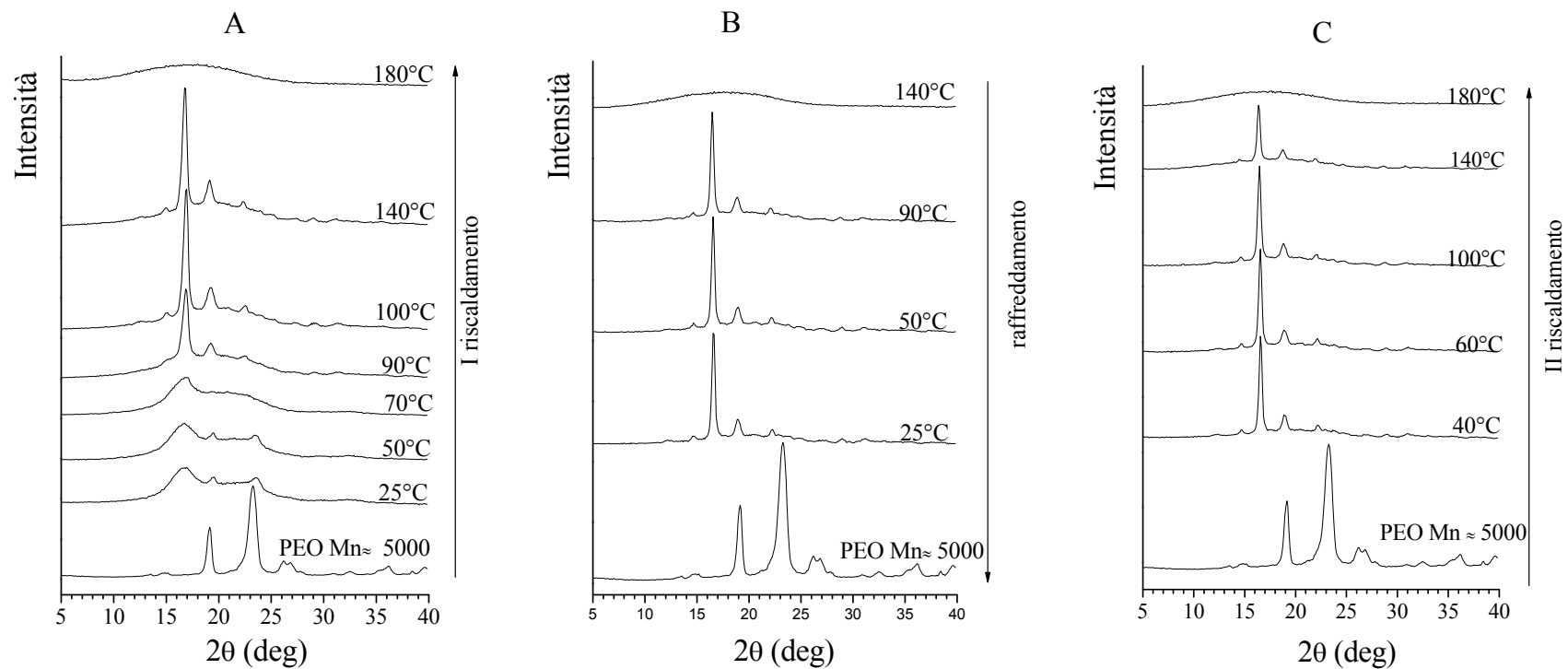


Figura 3.23: Profili di diffrazione dei raggi X del campione L-11 ad architettura lineare e $f_{\text{PLLA}}=42\%$ registrati a diverse temperature. (A) primo riscaldamento, (B) raffreddamento, (C) secondo riscaldamento. In tutti i casi è riportato il profilo di diffrazione dei raggi X del poliossietilene con $M_n \approx 5000$ Da registrato a 25°C.

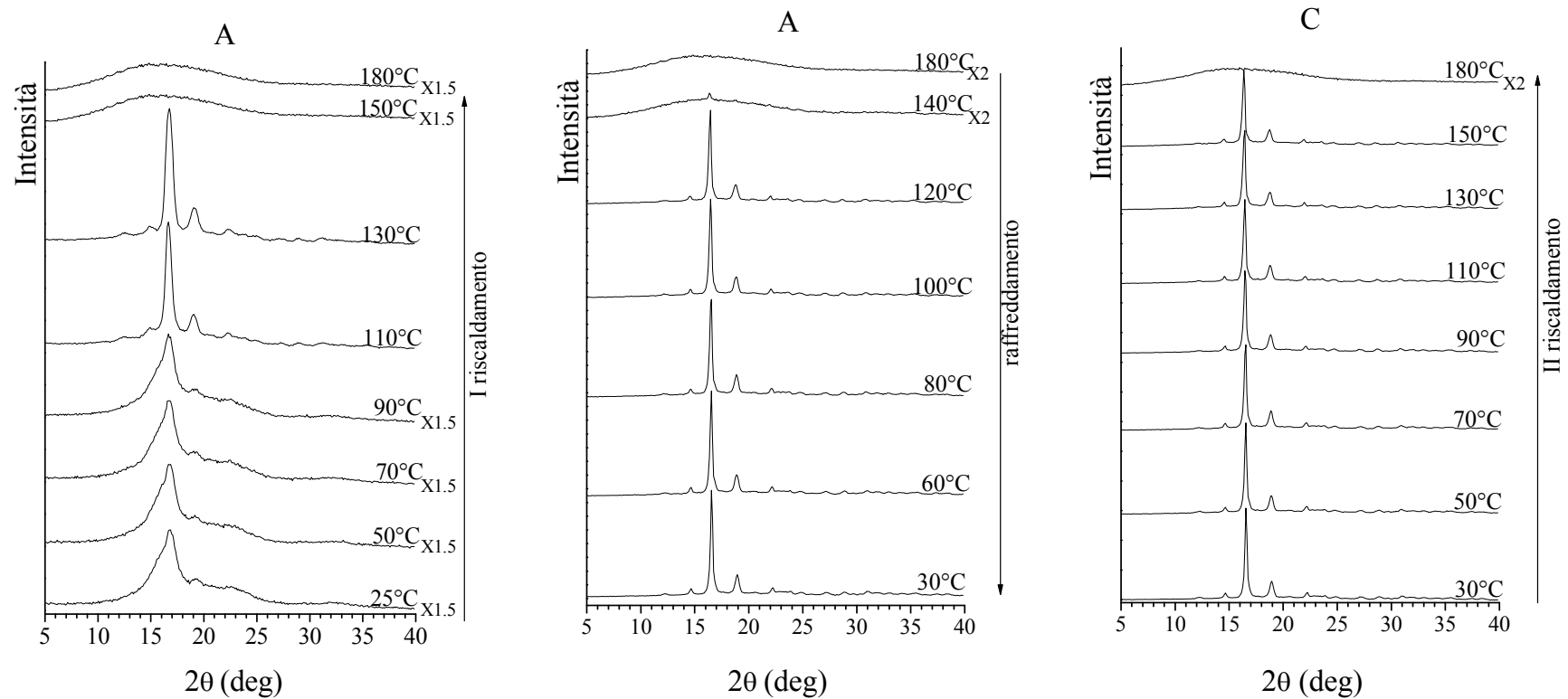


Figura 3.24: Profili di diffrazione ai raggi X del campione D-2 ad architettura dendronizzata G1 e $f_{\text{PLLA}}=85\%$ registrati a diverse temperature. (A) primo riscaldamento, (B) raffreddamento, (C) secondo riscaldamento. Alcuni profili sono stati scalati per il fattore moltiplicativo indicato, per amplificare l'intensità diffratta.

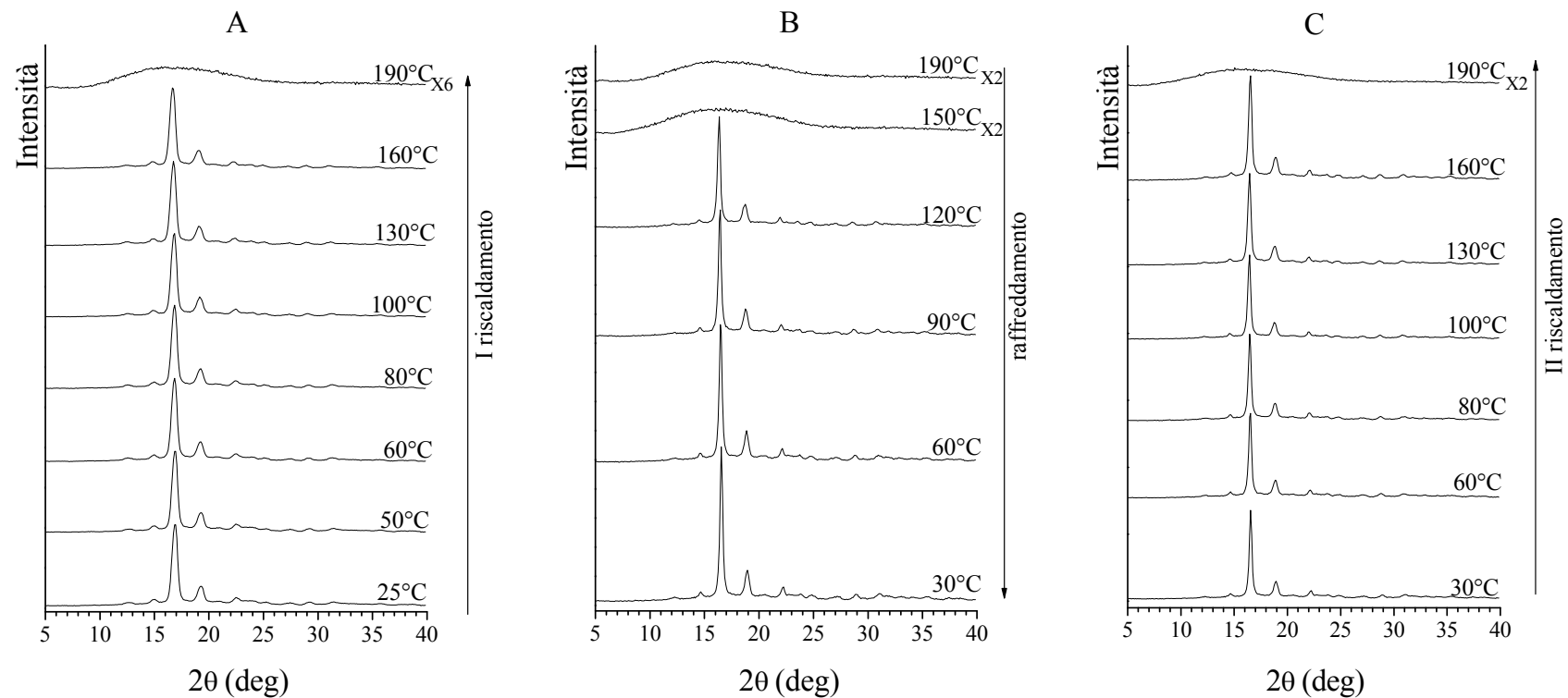


Figura 3.25: Profili di diffrazione ai raggi X del campione D-7 ad architettura dendronizzata G1 e $f_{\text{PLLA}} = 88\%$ registrati a diverse temperature. (A) primo riscaldamento, (B) raffreddamento, (C) secondo riscaldamento. Alcuni profili sono stati scalati per il fattore moltiplicativo indicato, per amplificare l'intensità diffratta.

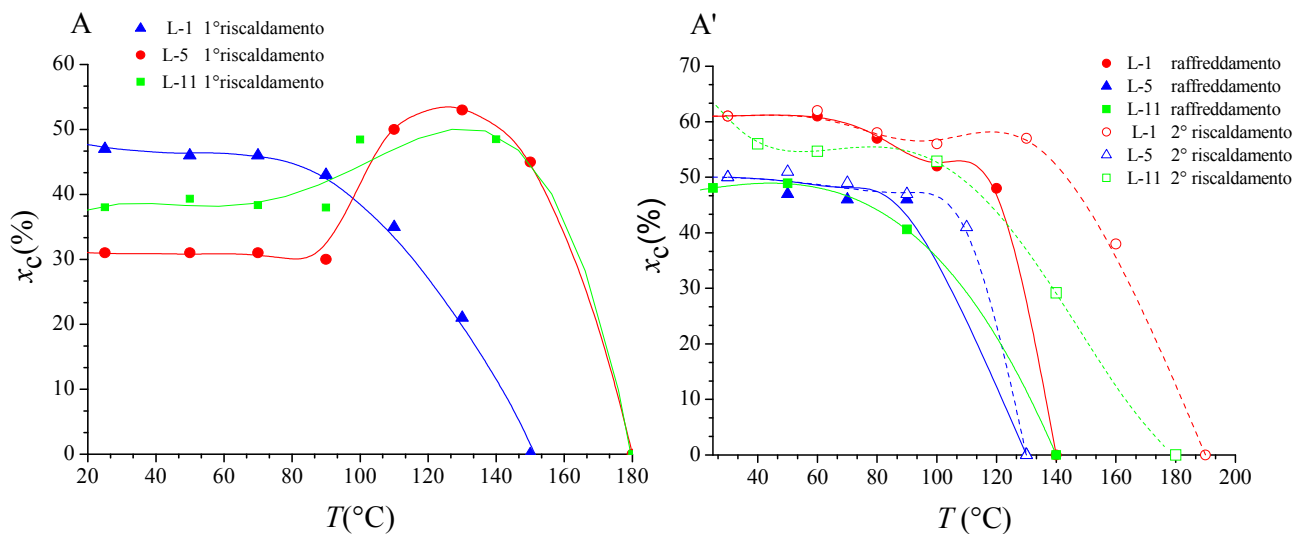


Figura 3.26: Indici di cristallinità dei campioni ad architettura lineare tal quali L-1 con $f_{PLLA}=60\%$, L-5 con $f_{PLLA}=76\%$ e L-11 con $f_{PLLA}=42\%$, in funzione della temperatura valutati dai profili di diffrazione dei raggi X delle figure 3.13-3.15. Primo riscaldamento (A), successivo raffreddamento e secondo riscaldamento (A').

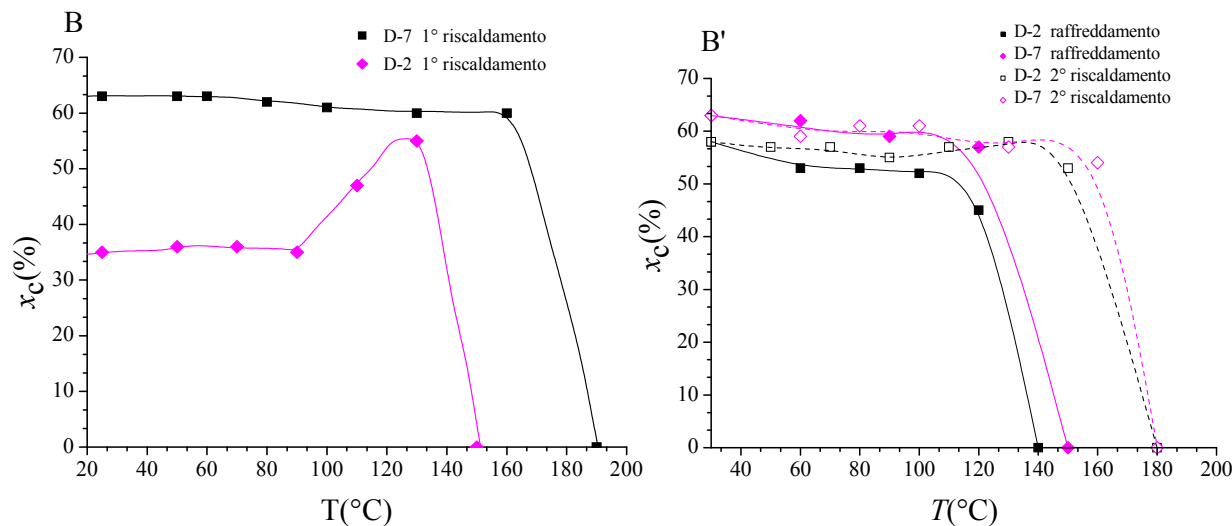


Figura 3.27: Indici di cristallinità dei campioni ad architettura ramificata tal quali D-2 con $f_{PLLA}=85\%$ e D-7 con $f_{PLLA}=88\%$ in funzione della temperatura valutati dai profili di diffrazione dei raggi X delle figure 3.16 e 3.17. Primo riscaldamento (B), successivo raffreddamento e secondo riscaldamento (B').

Tabella 3.4: Indici di cristallinità (x_c) dei campioni valutati a diverse temperature.

		Architettura lineare						Architettura ramificata			
		L-1		L-5		L-11		D-2		D-7	
Primo riscaldamento	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	
	25	47	25	31	25	38	25	35	25	63	
	50	46	50	31	50	39	50	36	50	63	
	70	46	70	31	70	38	70	36	60	63	
	90	43	90	30	90	38	90	35	80	62	
	110	35	110	50	100	48	110	47	100	61	
	130	31	130	53	140	49	130	55	130	60	
	150	0	150	45	180	0	150	0	160	60	
	170	0	180	0			180	0	190	0	
Raffreddamento	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	
	30	50	30	61	25	48	30	58	30	63	
	50	47	60	61	50	49	60	53	60	62	
	70	47	80	57	90	41	80	53	90	59	
	90	46	100	52	140	0	100	52	120	57	
	130	0	120	48			120	45	150	0	
			140	0			140	0			
Secondo riscaldamento	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	T (°C)	x_c (%)	
	30	50	30	61	40	56	30	58	30	63	
	50	51	60	62	60	54	50	57	60	59	
	70	49	80	58	100	53	70	57	80	61	
	90	47	100	56	140	29	90	55	100	62	
	110	41	130	57	180	0	110	57	130	57	
	130	0	160	38			130	57	160	54	
			190	0			150	53	180	0	
							180	0			

3.7 Analisi strutturale dei copolimeri PEO-*b*-PLLA tramite diffusione dei raggi X a basso angolo (SAXS)

Per i campioni ad architettura lineare L-5 con $f_{\text{PLLA}}=76\%$ ed L-11 con $f_{\text{PLLA}}=42\%$, e per il campione ad architettura dendronizzata G1 D-7 con $f_{\text{PLLA}}=88\%$ sono stati registrati i profili di diffusione dei raggi X a basso angolo sia allo stato fuso che a temperatura ambiente dopo averli cristallizzati. Inoltre, per il campione L-11 sono stati registrati i profili di diffusione dei raggi X a basso angolo anche a temperature intermedie tra la temperatura di cristallizzazione del blocco di PLLA e la temperatura di cristallizzazione del PEO:

Nelle figure 3.28 A - 3.33 A, 3.35 A - 3.40 A sono riportati sia i profili SAXS sperimentali ottenuti in geometria lineare (curve a), sia quelli corrispondenti alla geometria puntuale, ottenuti dopo “desmearing” (curve a’).

Nelle figure 3.28 B - 3.33 B, 3.35 B - 3.40 B sono riportati i profili SAXS con l’intensità di scattering corretta per il fattore di Lorentz. Tale correzione corrisponde a moltiplicare per q^2/π l’intensità di scattering della curva desmeared, il che corrisponde ad operare un integrale di superficie su gusci sferici a $s = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} = \text{costante}$, con

$s=q/2\pi$ il vettore di scattering, nell’ipotesi che l’intensità sia costante per un dato valore di s , indipendentemente dalla direzione di scattering. Ciò corrisponde ad assumere che i campioni presentano una distribuzione orientazionale uniforme delle eterogeneità presenti su scala nanometrica.

3.8 Analisi SAXS dei copolimeri allo stato fuso

E’ stato innanzitutto effettuato uno studio sul comportamento dei tre campioni allo stato fuso per verificare l’eventuale presenza di eterogeneità. Sono stati registrati i profili di diffusione di raggi X al basso angolo a temperature più elevate di quella di fusione. Essi sono rappresentati nelle figure 3.28 - 3.32.

Per il campione L-5 con $f_{\text{PLLA}}=76\%$ le curve SAXS sono state registrate a 250°C e 140°C (figure 3.28 e 3.29, rispettivamente). Le curve desmeared presentano in entrambi i casi un ginocchio a $q^* \approx 0.37 \text{ nm}^{-1}$ (curve a’ figure 3.28 A e 3.29 A) la cui posizione è meglio interpretata dalla curva corretta per il fattore di Lorenz (curve a’ figure 3.28 B e 3.29 B). La presenza di un massimo ci dà indicazioni su quanto il fuso sia eterogeneo.

Nell'ipotesi che tali eterogeneità derivano dalla presenza di domini di PEO disposti disordinatamente nella matrice di PLLA, dalla relazione $d=2\pi/q^*$ possiamo calcolare la distanza media di correlazione tra domini di PEO pari a $d=17$ nm. Considerando inoltre che la percentuale in volume di poliossietilene nel campione L-5 è $f_{\text{PEO}}=24\%$ e facendo l'ipotesi che i domini di PEO siano assimilabili a delle sfere impaccate in un reticolo cubico a facce centrate con un coefficiente d'impacchettamento coincidente con al frazione in volume di PEO ($f_{\text{PEO}} = 100 - f_{\text{PLLA}} = 24 \%$) per cui $f_{\text{PEO}} = [4 * (4/3) \pi D^3 * 100] / (d\sqrt{2})^3$ ove $d\sqrt{2}$ è il lato della cella cubica, 4 è il numero di domini sferici di PEO/cella elementare e D il raggio dei domini, da cui ricaviamo $D = 5.8$ nm.

Inoltre, dall'analisi delle pendenze delle curve desmeared (curve a' di figure 3.28 A e 3.29 A) per alti e bassi valori di q , si calcola che questa diminuisce con una legge di potenza $\propto q^{-4}$ per $q > q^*$ e con una legge di potenza $\propto q^{-2}$ per $q < q^*$. Una pendenza di q^{-4} per altri valori di q implica che l'interfaccia tra i domini PEO/PLLA risulta netta. Un modello del fuso eterogeneo del campione L-5 è mostrato in figura 3.34 A.

Per il campione L-11 con $f_{\text{PLLA}}=42\%$ le curve SAXS sono state registrate a 220°C, 200°C e 140°C (figure 3.30, 3.31 e 3.32, rispettivamente). Le curve desmeared non presentano picchi o ginocchi. Ciò può essere dovuto ad un'omogeneità del fuso oppure ad un fuso eterogeneo i cui domini hanno dimensioni troppo elevate per poter essere rilevati nell'intervallo di q campionato. È anche possibile che tali eterogeneità non abbiano avuto modo di organizzarsi per motivi di carattere cinetico o perché le curve SAXS sono state registrate a temperature maggiori della temperatura di ordine-disordine.

Inoltre, dall'analisi delle pendenze delle curve desmeared (curve a' di figure 3.30 A - 3.32 A) per bassi valori di q , si calcola che questa diminuisce con una legge di potenza $\propto q^{-4}$. Ciò non ci permette di escludere l'ipotesi di un'eterogeneità del fuso.

Per il campione D-7 con $f_{\text{PLLA}}=88\%$ la curva SAXS è stata registrata a 220°C (figura 3.33). La curva desmeared presenta un massimo a $q^* \approx 0.11 \text{ nm}^{-1}$ in prossimità del minimo valore di q accessibile al nostro apparato sperimentale e all'ottica di allineamento del nostro strumento pari a $q_{\text{min}} \approx 0.08 \text{ nm}^{-1}$. Ciò corrisponde ad una risoluzione $D_{\text{max}} > (2\pi/0.08) \text{ nm}$. Ciò significa che il nostro apparato strumentale non è in grado di rilevare eterogeneità di dimensioni $> D_{\text{max}}$. Anche in questo caso possiamo ipotizzare la presenza di eterogeneità dovute a domini PEO posti a distanza di correlazione $d=2\pi/q^* \approx 57 \text{ nm}$, immersi nella matrice di PLLA, le cui dimensioni caratteristiche nell'ipotesi che i domini di PEO siano sferici e impaccati in un reticolo

cubico a facce centrate possono essere ricavate dalla relazione $12 = [4 * (4/3) \pi D^3] / (d\sqrt{2})^3$ ove 12 è la frazione in volume di PEO. Il valore di D così calcolato risulta essere $D = 15.5$ nm (figura 3.34 A).

Dall'analisi della pendenza della curva desmeared (curva a' di figura 3.33 A) vediamo che essa scala con una legge di potenza $\propto q^{-3}$. Ciò implica che a differenza del campione L-5 che aveva un'interfaccia netta tra i domini, il campione D-7 presenta un'interfaccia irregolare nella quale i due domini si compenetrano. Ciò potrebbe essere dovuto alle diverse architetture dei due copolimeri, lineare per il campione L-5, e ramificata per il campione D-7.

I valori delle posizioni dei picchi di correlazione osservati nelle curve SAXS registrate nel fuso alle varie temperature e le distanze di correlazione corrispondenti dei tre campioni in esame sono riassunte in tabella 3.5.

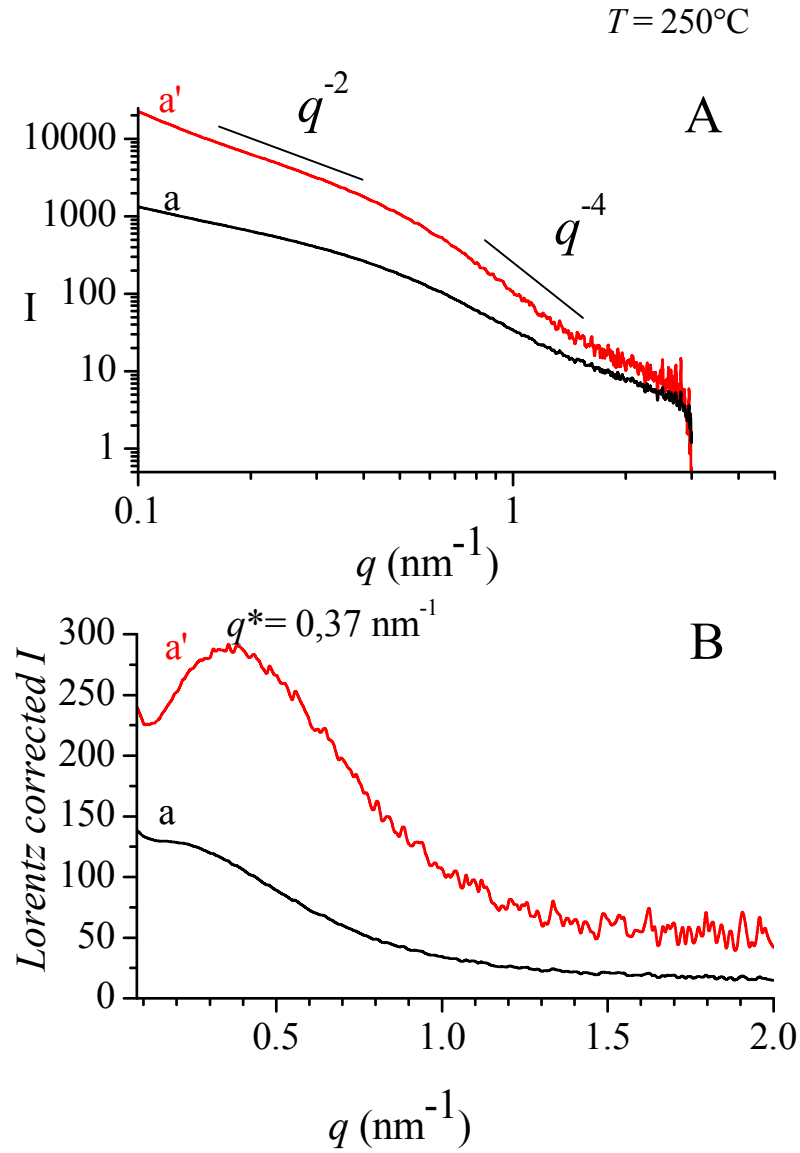


Figura 3.28: (A) Profili SAXS relativi al campione L-5 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=76\%$ ottenuti a 250°C . (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

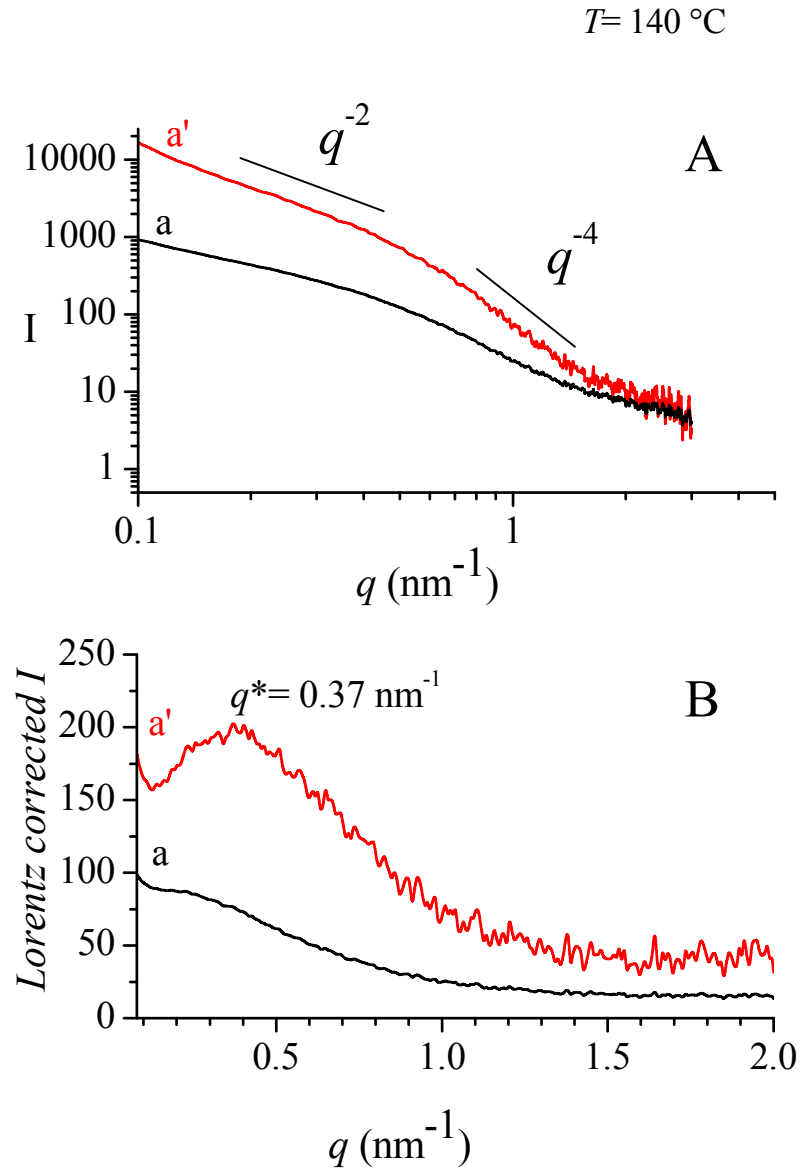


Figura 3.29: (A) Profili SAXS relativi al campione L-5 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=76\%$ ottenuti a 140°C . (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

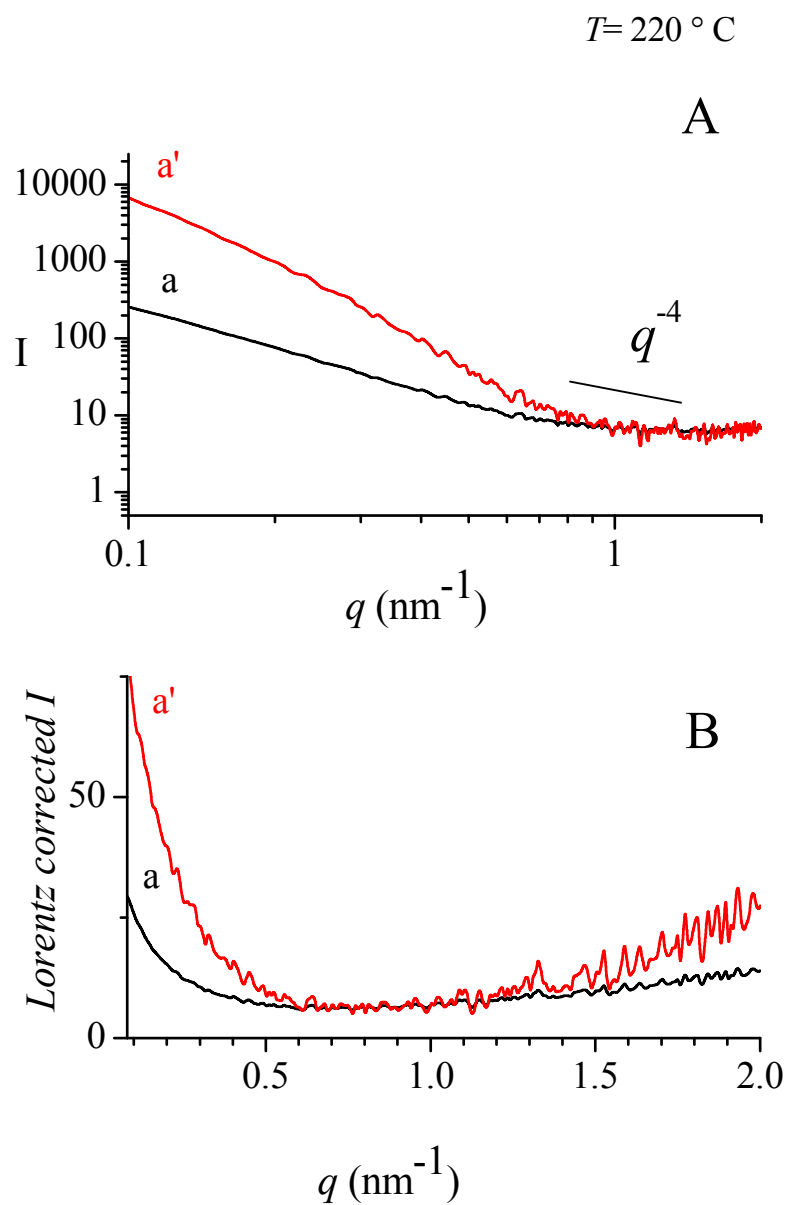


Figura 3.30: (A) Profili SAXS relativi al campione L-11 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=42\%$ ottenuti a 220°C . (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

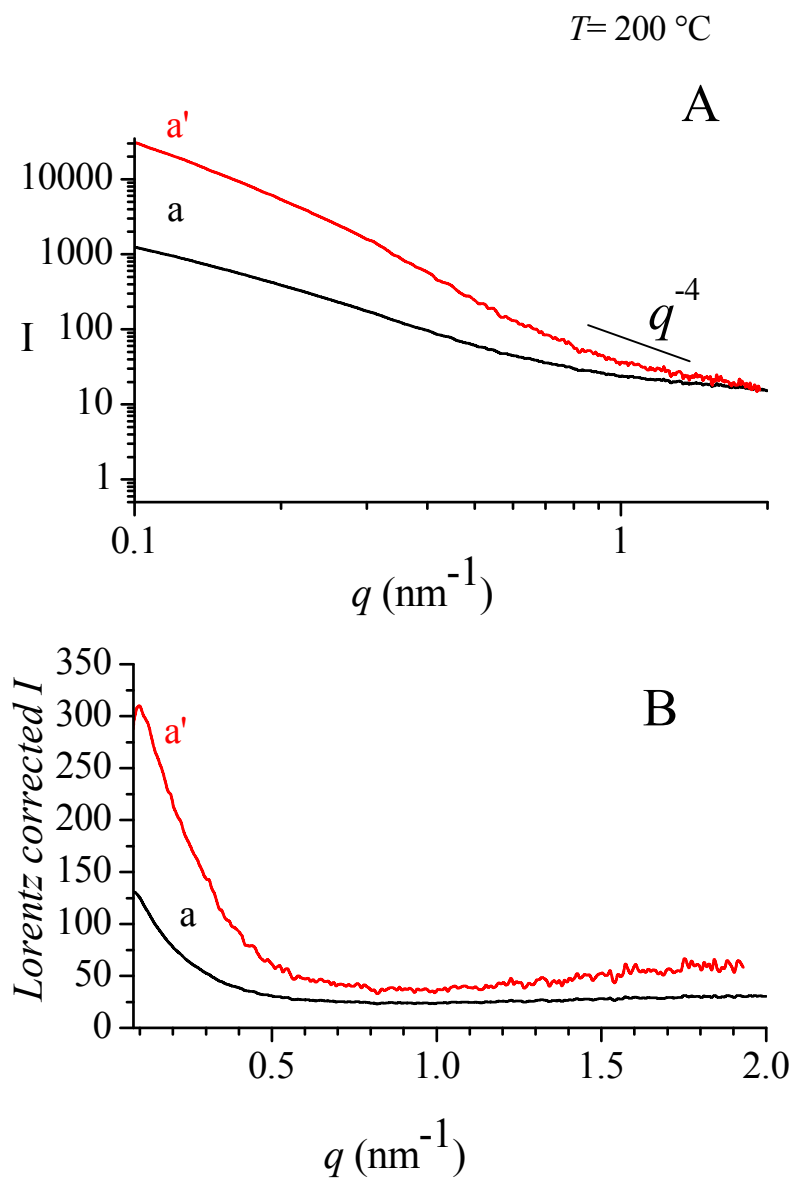


Figura 3.31: (A) Profili SAXS relativi al campione L-11 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=42\%$ ottenuti a 200°C . (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

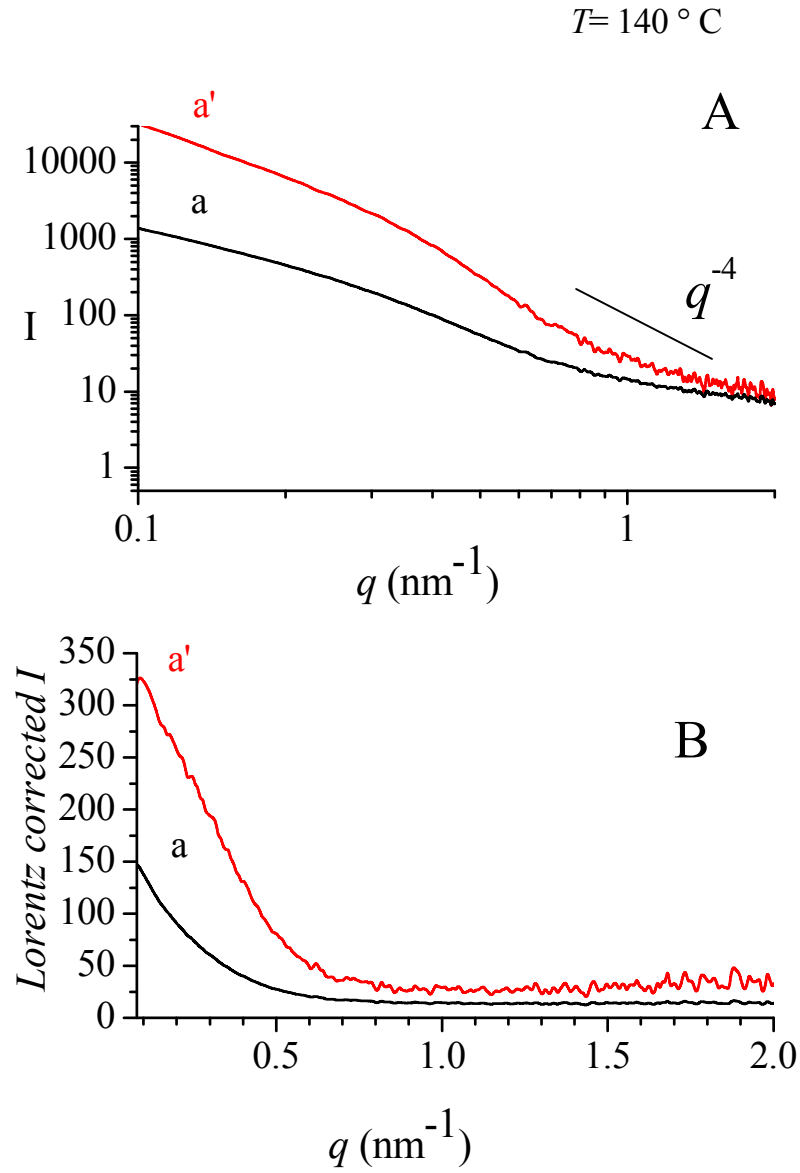


Figura 3.32: (A) Profili SAXS relativi al campione L-11 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=42\%$ ottenuti a 140°C . (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

$$T = 220^{\circ} \text{C}$$

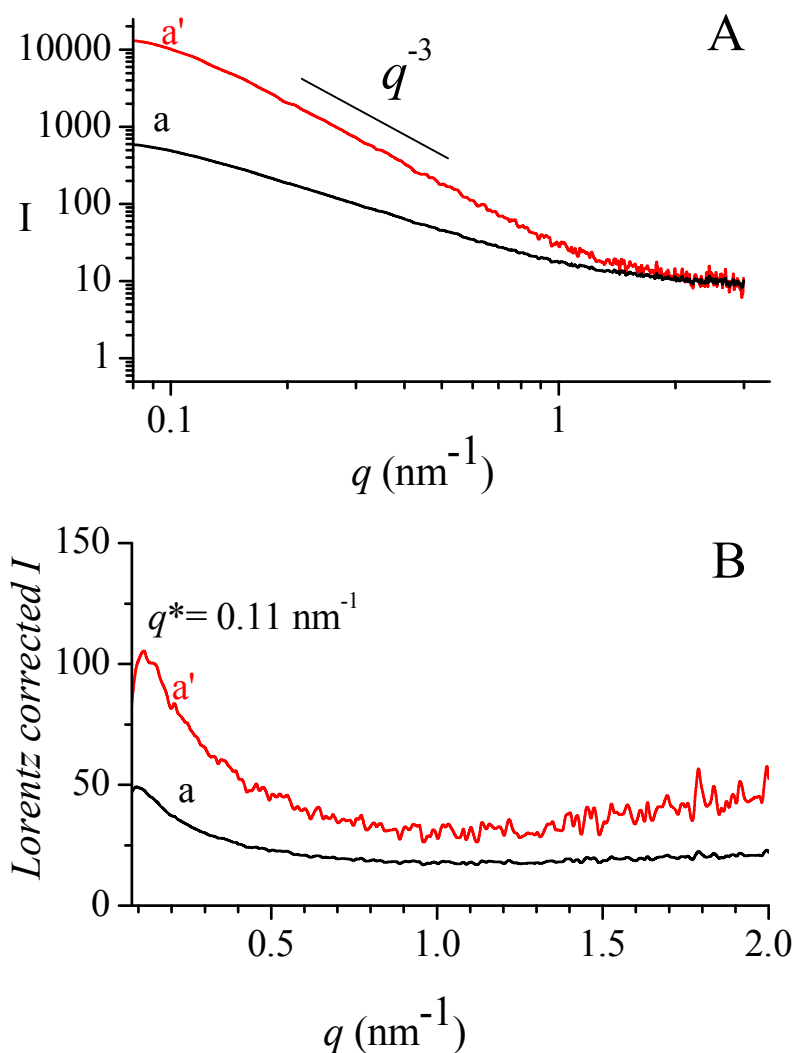


Figura 3.33: (A) Profili SAXS relativi al campione D-7 a geometria dendronizzata G1 e $f_{\text{PLLA}}=88\%$ ottenuti a 220°C . (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared.

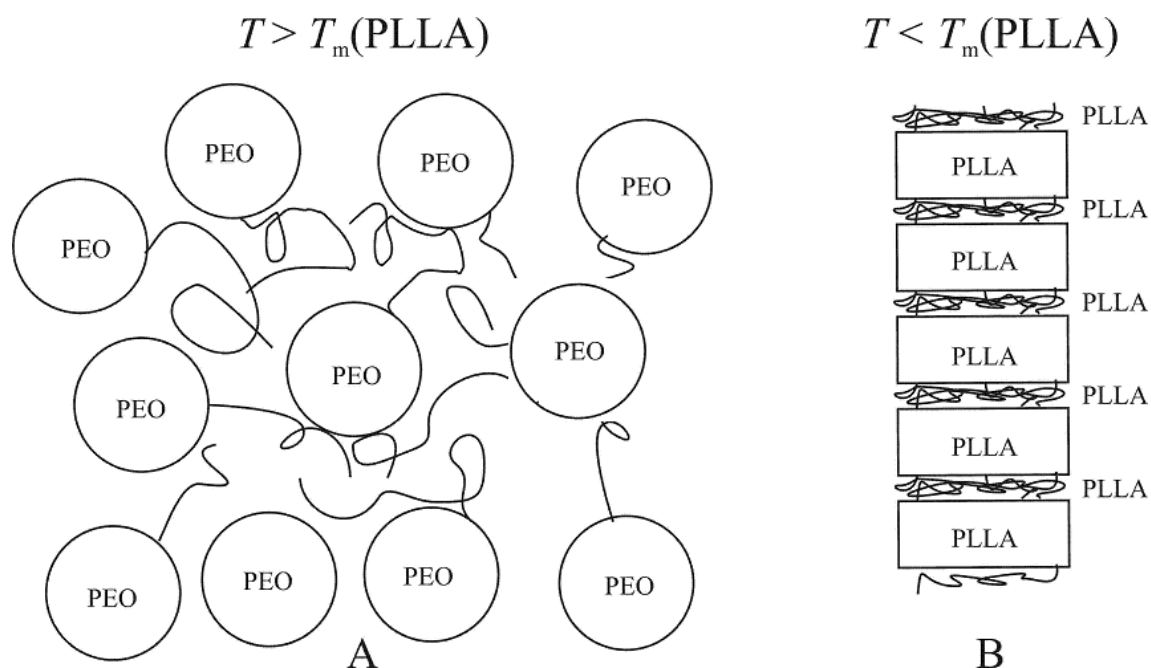


Figura 3.34: (A) Modello del fuso eterogeneo dei campioni L-5 ($f_{\text{PLLA}} = 76\%$) ed D-7 ($f_{\text{PLLA}} = 88\%$). I domini di PEO sono assunti per semplicità di forma sferica. (B) In seguito a cristallizzazione si formano stacks lamellari di PLLA, ove i blocchi di PEO sono collocati entro la fase amorfa interlamellare, e quindi sono espulsi dall'amorfo intalamellare.

Tabella 3.5 Posizione dei massimi dei picchi di correlazione osservati nelle curve SAXS di figure 3.28-3.33B alle varie temperature dei campioni L-5, L-11 ed D-7, dimensioni caratteristiche dei domini PEO (D) e distanza tra domini.

Campione	Architettura	$f_{\text{PLLA}}(\%)$	$T(^{\circ}\text{C})$	$q^*(\text{nm}^{-1})$	$d(\text{nm})$	$D(\text{nm})$
L-5	Lineare	76	250 140	0.37	17	5.8
D-7	Dendronizzata G1	88	220	0.11	57	15.5
L-11	Lineare	42	220 200 140	<0.08		> Dmax

3.9 Analisi SAXS dei copolimeri nello stato cristallino

I profili SAXS desmeared dei campioni L-5 e D-7 registrati a temperatura ambiente dopo cristallizzazione dal fuso (figure 3.35 A e 3.39 A-curve a') presentano un ginocchio in corrispondenza di $q_1^* \approx 0.42 \text{ nm}^{-1}$ e $q_1^* \approx 0.35 \text{ nm}^{-1}$, rispettivamente. Dal momento che in tali campioni si verifica esclusivamente la cristallizzazione del blocco PLLA, attribuiamo la presenza di tali picchi di correlazione alla formazione di cristalli di PLLA.

I profili SAXS desmeared del campione L-11 registrati alle temperature di 100°C e 60°C (figure 3.36 A e 3.37 A - curve a'), presentano un ginocchio in corrispondenza di $q_1^* \approx 0.27 \text{ nm}^{-1}$, $q_1^* \approx 0.33 \text{ nm}^{-1}$, rispettivamente, dovuti a cristallinità da PLLA, mentre il profilo SAXS desmeared registrato alla temperatura di 20°C presenta un ginocchio più slargato in corrispondenza di $q_1^* \approx 0.38 \text{ nm}^{-1}$ (figura 3.38 A-curve a') dovuto al blocco cristallino di PLLA e il cui allargamento è ascrivibile all'avvenuta cristallizzazione del blocco di PEO. La presenza di un massimo slargato a $q^* \approx 0.52 \text{ nm}^{-1}$ nella curva A di figura 3.38 che non può essere interpretato come il II ordine di diffrazione del picco $q_1^* \approx 0.38 \text{ nm}^{-1}$ è probabilmente associata proprio alla formazione di cristalli di PEO che determina una ridistribuzione delle eterogeneità e quindi anche dell'intensità.

In particolare per valori di $q < q^*$ l'intensità di scattering risulta circa costante, mentre per valori di $q > q^*$ l'intensità diminuisce con una legge di potenza $I \propto q^{-4}$. Questo è l'andamento tipico di materiali policristallini a geometria lamellare. Esso denota la presenza di lamelle cristalline alternate a strati di fase amorfa in cui le dimensioni laterali delle lamelle risultano molto maggiori dello spessore lamellare dei cristalliti l_c e della distanza tra cristalliti L , "long spacing" (figura 3.40).

Dalle curve a' delle figure 3.35 B-3.39 B, per le quali l'intensità di scattering è stata moltiplicata per il fattore di Lorenz appare evidente la presenza di un massimo in corrispondenza di q_1^* , corrispondente al primo ordine di diffrazione di un reticolo monodimensionale di periodo $L_{B1} = 2\pi/q_1^*$ dove la B al pedice indica che la periodicità corrisponde ad una vera e propria distanza di Bragg.

E' possibile notare in tutte le curve anche un secondo massimo in corrispondenza di $q_2^* \approx 2q_1^*$ corrispondente al secondo ordine di diffrazione e che ci confermano l'idealità nell'assetto dei cristalliti in stacks di lamelle parallele di spessore uniforme equidistanziate a distanza L_B (figura 3.40).

Una volta calcolato il valore sperimentale di L_B è possibile ricavare il valore dello spessore delle lamelle cristalline l_c , moltiplicandolo per il grado di cristallinità ottenuto dai dati WAXS per i campioni cristallizzati dal fuso rispetto alla frazione ponderale di PLLA.

$$l_c^* = [L_{B1} * (x_{C(WAXS)} / w_{PLLA})];$$

Il valore di l_a si ottiene per semplice differenza tra il long spacing e lo spessore delle lamelle:

$$l_a^* = L_B - l_c^*$$

I valori di L_{B1} , L_{B2} , l_c^* e l_a^* sono riportati in tabella 3.6 e 3.7.

I profili di diffrazione WAXS dei campioni cristallizzati dal fuso e utilizzati per il calcolo della cristallinità sono riportati in figura 3.41 e 3.42.

Si noti che nel caso del campione L-11 ($f_{PLLA} = 42\%$) il profilo di diffrazione dei raggi X all'alto angolo ottenuto a 20 °C (curva c di figura 4.11) mostra oltre ai riflessi caratteristici del PLLA a $2\theta \approx 16.4$, 18.6 e 22° , anche un picco a $2\theta \approx 22.8^\circ$, e un netto incremento dell'intensità del picco a $2\theta \approx 18.6^\circ$ rispetto ai profili WAXS dello stesso campione registrati a 100 e 60°C (curve a,b di figure 3.42). Ciò conferma che i cambiamenti osservati nei profili SAXS al diminuire della temperatura (si confronti figura 3.35, 3.37 con figura 3.38) sono essenzialmente dovuti alla cristallizzazione del blocco di PEO.

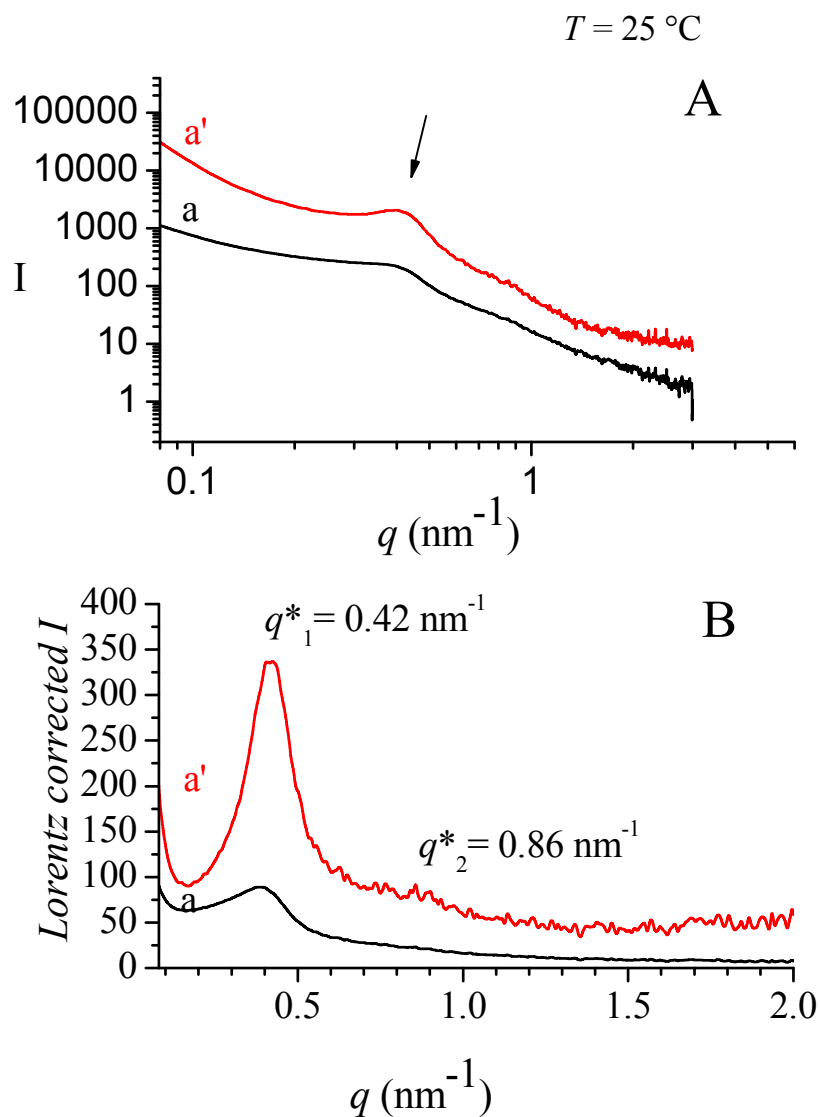


Figura 3.35: (A) Profili SAXS relativi al campione L-5 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=76\%$ ottenuti a 25°C per cristallizzazione dal fuso. (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared. La freccia in A denota la presenza di un netto picco di correlazione.

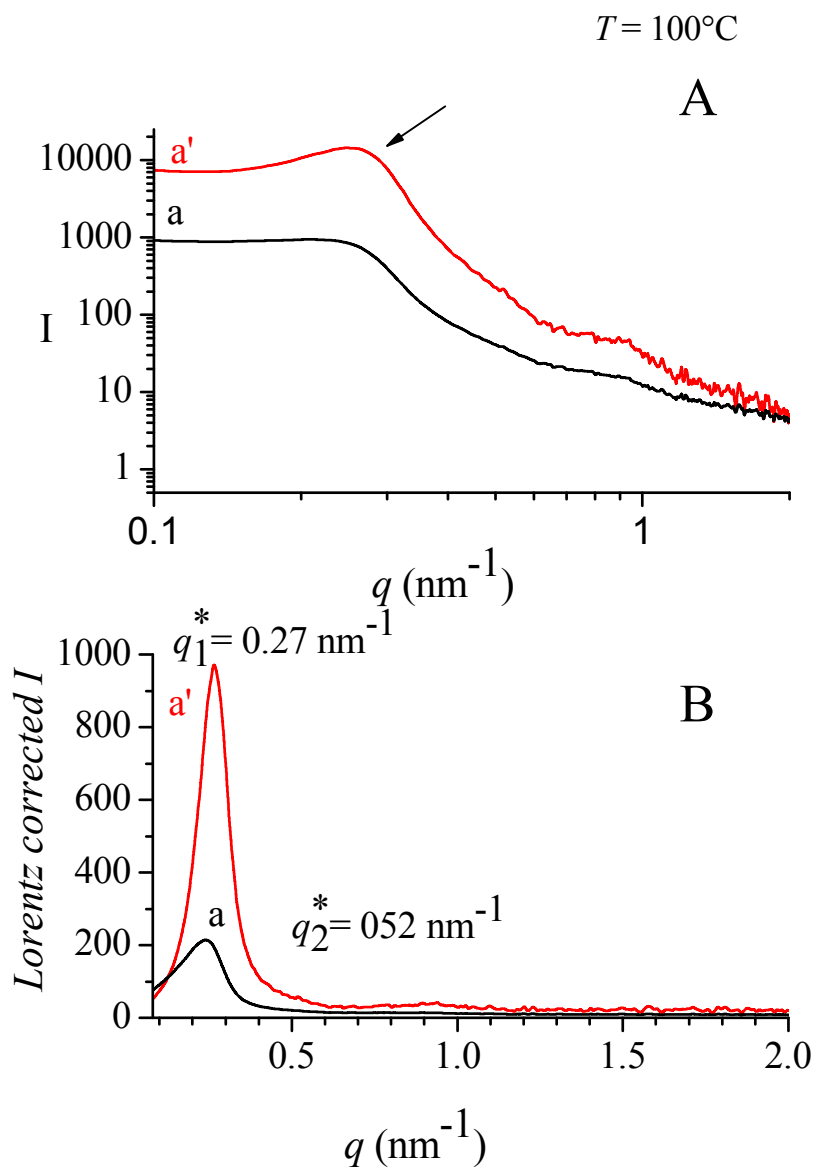


Figura 3.36: (A) Profili SAXS relativi al campione L-11 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=42\%$ ottenuti a 100°C per cristallizzazione dal fuso. (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared. La freccia in A denota la presenza di un netto picco di correlazione.

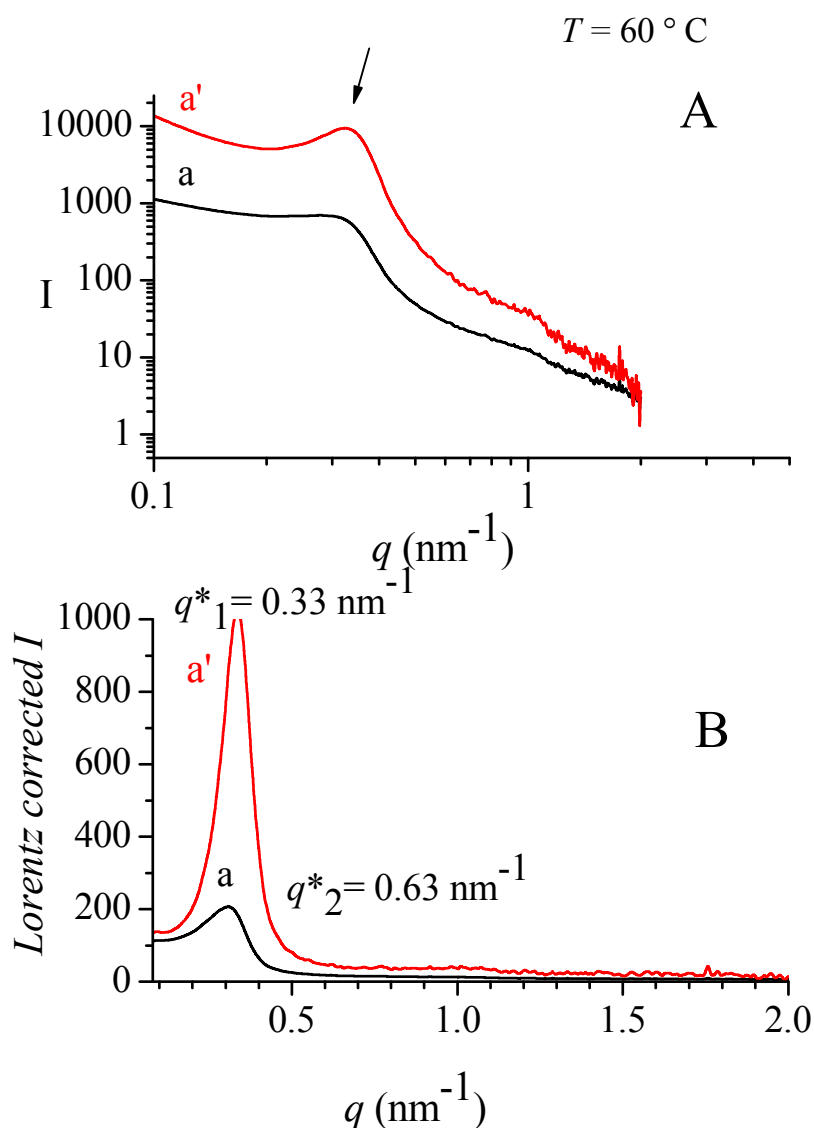


Figura 3.37: (A) Profili SAXS relativi al campione L-11 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=42\%$ ottenuti a 60°C per cristallizzazione dal fuso. (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared. La freccia in A denota la presenza di un netto picco di correlazione.

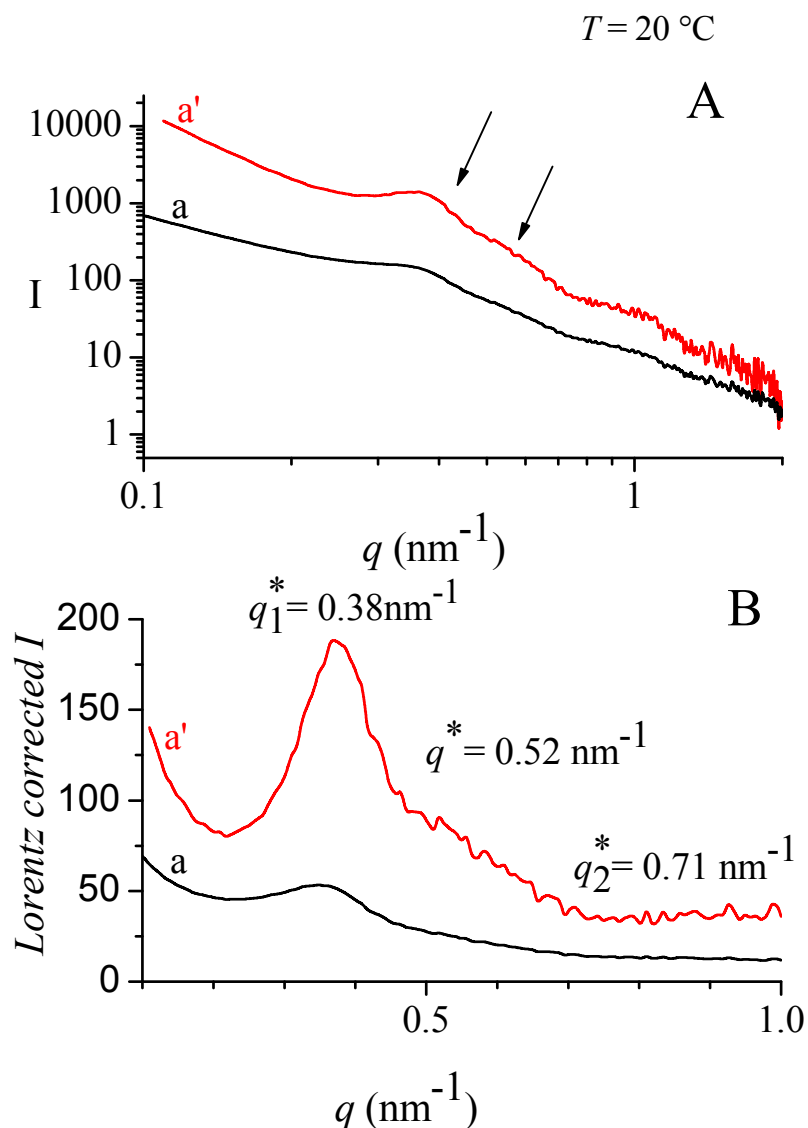


Figura 3.38: (A) Profili SAXS relativi al campione L-11 a geometria lineare e $f_{\text{PLLA}}=42\%$ ottenuti a 20°C per cristallizzazione dal fuso. (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared. Le frecce in A denota la presenza di due picchi di correlazione a $q \approx 0.38$ e 0.52 nm^{-1} , dovuti alla formazioni di cristalli di PLLA e PEO, rispettivamente.

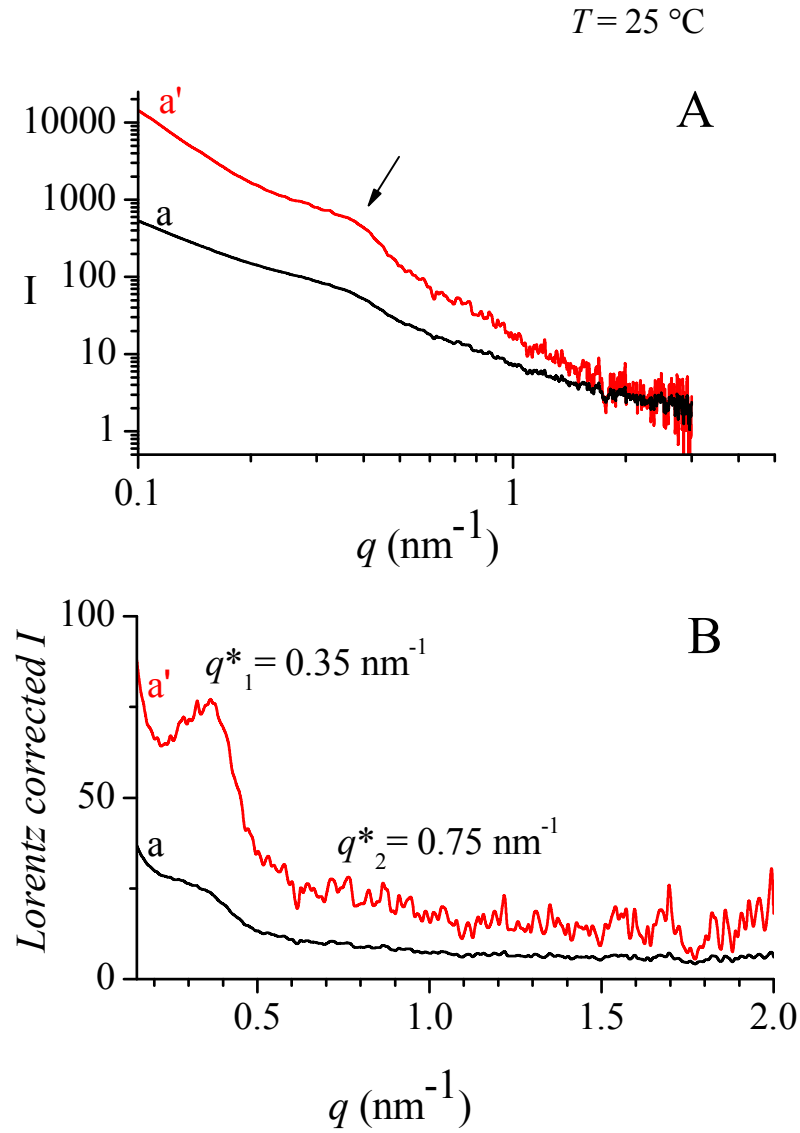


Figura 3.39: (A) Profili SAXS relativi al campione D-7 a geometria dendronizzata G1 e $f_{\text{PLLA}}=88\%$ a 25°C per cristallizzazione dal fuso; (B) Intensità corretta per il fattore di Lorentz. (a) Curve sperimentali ottenute in geometria di collimazione lineare, (a') curve desmeared. In B la correzione per il fattore di Lorentz implica la moltiplicazione per q nel caso del profilo sperimentale, per q^2 nel caso del profilo desmeared. La freccia in A denota la presenza di un netto picco di correlazione.

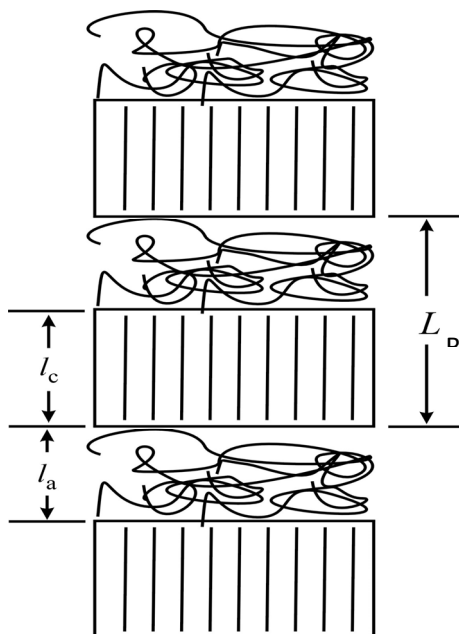


Figura 3.40: Modello di stacks lamellari in cui lamelle cristalline di spessore l_c si alternano a strati di fase amorfa di spessore l_a . Il long spacing L_B corrisponde a $l_a + l_c$.

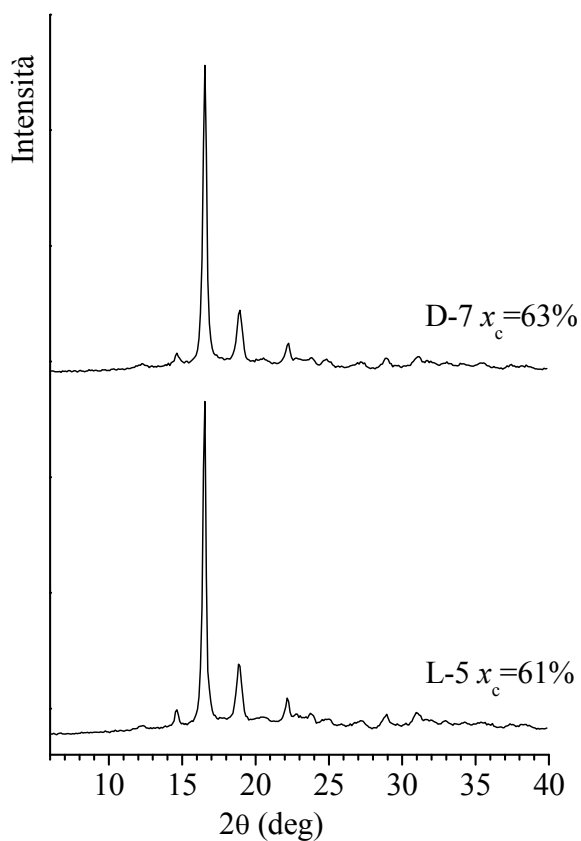


Figura 3.41: Profili di diffrazione ai raggi X dei copolimeri L-5 ($f_{\text{PLLA}} = 76\%$) e D-7 ($f_{\text{PLLA}} = 88\%$) cristallizzati dal fuso usati per il calcolo di $x_{c(\text{WAXS})}$. I gradi di cristallinità si riferiscono a quelli calcolati dalle curve WAXS registrate alle medesime temperature in geometria puntuale di collimazione.

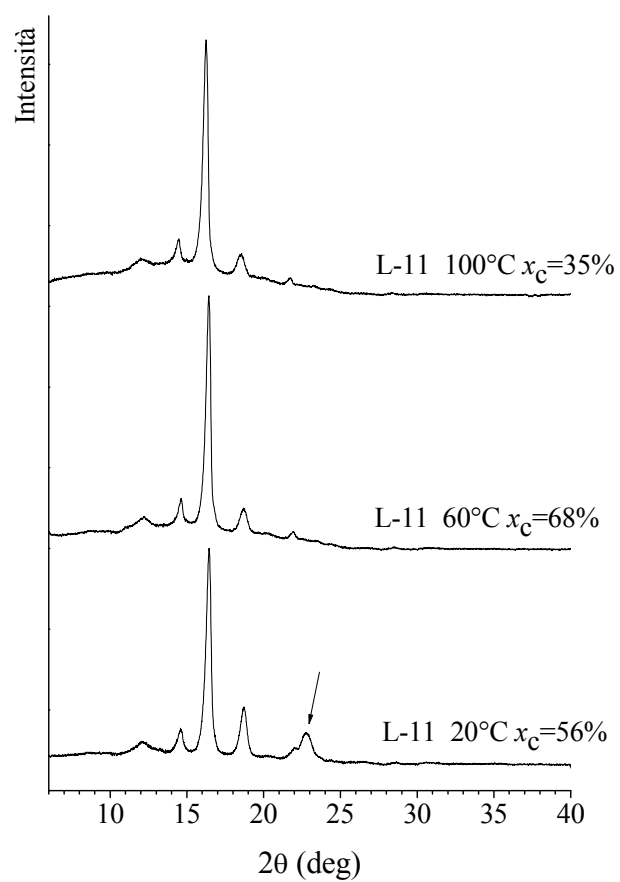


Figura 3.42: Profili di diffrazione ai raggi X del copolimero L-11 cristallizzato dal fuso, a 100°C, 60°C e 20°C usati per il calcolo di $x_{c(WAXS)}$. I gradi di cristallinità si riferiscono a quelli calcolati dalle curve WAXS registrate alle medesime temperature in geometria puntuale di collimazione.

3.10 Funzione di autocorrelazione

Un metodo alternativo per analizzare i dati SAXS di campioni semicristallini consiste nell'utilizzo della funzione di autocorrelazione monodimensionale normalizzata (funzione di correlazione) delle fluttuazioni di densità elettronica definita dall'Equazione 1, relativa ad una morfologia lamellare ideale bifasica^{35,36,37} (figura 3.40):

$$p(r) = \frac{\int_0^{\infty} q^2 I_c(q) \cos(qr) dq}{\int_0^{\infty} q^2 I_c(q) dq} \quad (1)$$

con $I_c = I(q) - I_{\text{back}}$.

A causa dei valori finiti sperimentalmente accessibili di q , è necessaria l'estrapolazione dell'intensità di scattering per $q=0$ e $q=\infty$. L'estrapolazione per valori di q bassi è stata effettuata interpolando la curva sperimentale con la funzione di Debye-Bueche data dall'Equazione 2:

$$I_c = \frac{B}{(1 + C^2 q^2)^2} \quad (2)$$

Con B e C parametri dell'interpolazione, mentre l'estrapolazione per $q=\infty$ è stata fatta usando la funzione di Porod data dall'Equazione 3:

$$I_c = Kq^{-4} \quad (3)$$

Quindi la funzione di correlazione è stata interpretata sulle basi di una morfologia lamellare ideale per determinare L (long spacing), lo spessore medio degli strati cristallini e quelli amorfi (l_c e l_a rispettivamente) e il grado di cristallinità lineare medio ($x_{c(\text{SAXS})} = l_c/L \times 100$). L'utilizzo della funzione di Debye-Bueche per bassi valori di q è giustificato dal fatto che per distanze $r \gg L$ e quindi per $q \ll 2\pi q^*$, la diffusione dei raggi X avviene da parte di entità (stacks di lamelle, ove il termine “stacks” indica lamelle assemblate a formare una catasta del tipo mostrato in figura 3.40) per la quale la funzione di correlazione tra “stacks” separate da una distanza r diminuisce secondo una legge esponenziale del tipo $\exp(-r/\xi)$ ove ξ è la distanza di correlazione.³⁸ E'

stato dimostrato che l'intensità di scattering al basso angolo da parte di tali entità ha una dipendenza da q del tipo indicato nell'Equazione 2.³⁵ Nel nostro caso, poiché il valore minimo di q accessibile sperimentalmente risulta $0,08 \text{ nm}^{-1}$, la determinazione precisa della distanza di correlazione ξ risulterebbe affetta da un errore molto grande, per cui i parametri B e C dell'Equazione 2 vengono trattati come parametri aggiustabili che meglio riproducono l'andamento della curva SAXS nella regione di $q < q^*$.

Per quanto riguarda l'uso dell'equazione di Porod (Equazione 3) per il fit della curva SAXS a valori di $q \gg q^*$, questo è giustificato dal fatto che per distanze di correlazione tra entità che diffondono i raggi X minori di l_c , lo spessore lamellare, l'intensità SAXS risente di un'interfaccia tra le lamelle cristalline e la fase amorfa netta, esente da curvature brusche tra le due fasi. In altri termini la superficie di interfaccia lamelle cristalline-fase amorfa su un'opportuna scala di lunghezza minore di l_c , può essere considerata netta. Come mostrato da Porod l'intensità di scattering di sistemi bifasi la cui interfaccia è netta³⁵ dipende da q^{-4} (vedi Equazione 3).

Nelle figure 3.43 - 3.47 sono riportate le funzioni di autocorrelazione relative ai tre campioni esaminati al SAXS.

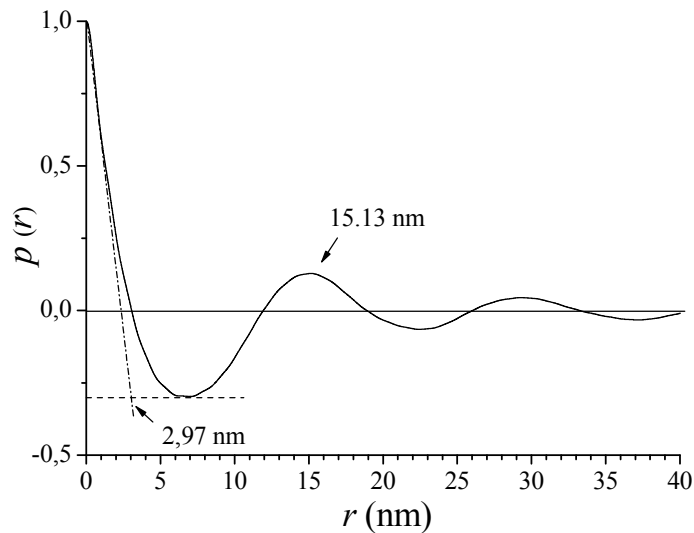


Figura 3.43: Funzione di autocorrelazione relativa al campione L-5 ad architettura lineare e $f_{\text{PLLA}} = 76 \%$, a 25°C .

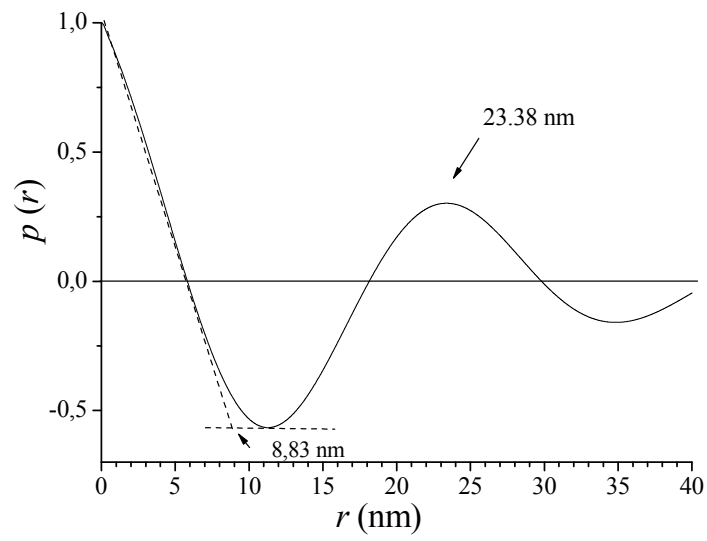


Figura 3.44: Funzione di autocorrelazione relativa al campione L-11 ad architettura lineare e $f_{\text{PLLA}} = 42\%$, a 100°C.

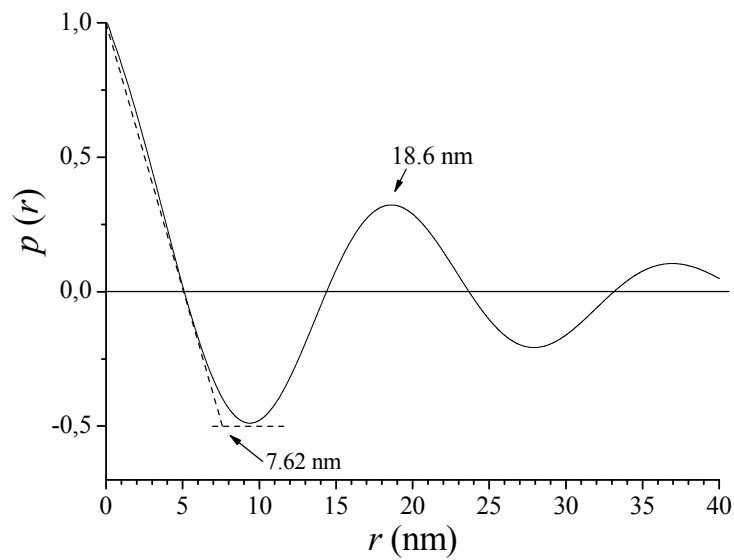


Figura 3.45: Funzione di autocorrelazione relativa al campione L-11 ad architettura lineare e $f_{\text{PLLA}} = 42\%$, a 60°C.

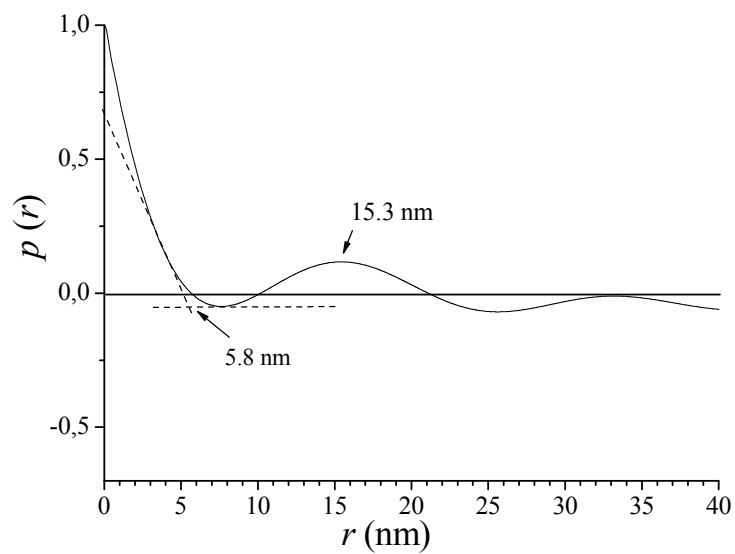


Figura 3.46: Funzione di autocorrelazione relativa al profilo SAXS al campione L-11 ad architettura lineare e $f_{\text{PLLA}} = 42\%$, a 20°C .

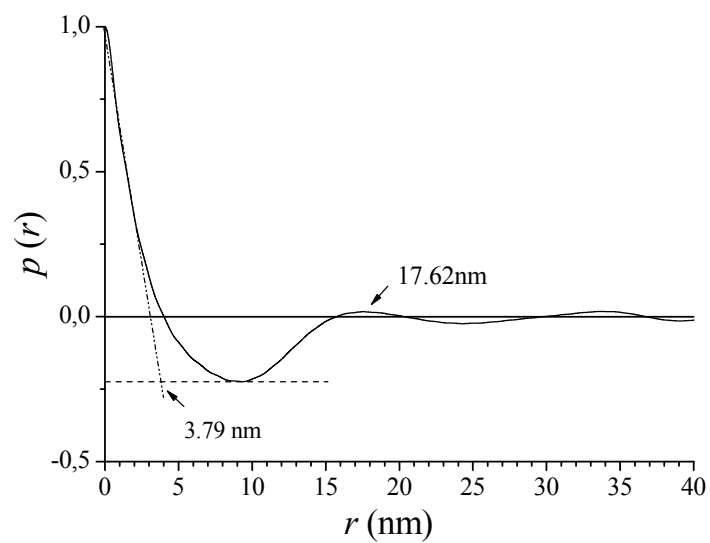


Figura 3.47: Funzione di autocorrelazione relativa al campione D-7 ad architettura dendronizzata G1 e $f_{\text{PLLA}} = 88\%$, a 25°C .

Tabella 3.6: Valori di long spacing (L_B), spessore dello strato amorfo (l_a^*) e spessore dello strato cristallino (l_c^*) calcolati dalla posizione del massimo d'intensità (q^*) della curva SAXS dopo correzione per il fattore di Lorentz. Long spacing (L), spessore dello strato amorfo (l_a) e dello strato cristallino (l_c) ricavati dalle funzioni di autocorrelazione $p(r)$ di figura 4.16 e 4.20 relative ai copolimeri L-5 ed D-7. Grado di cristallinità valutato dai profili WAXS rispetto al solo blocco PLLA ($x_{C(WAXS)}/w_{PLLA}$) e grado di cristallinità lineare calcolato dalle curve SAXS ($x_{c(SAXS)}$). Il valore di L_B è stato valutato come $L_B=2\pi/q^*$.

Campione	f_{PLLA} (%)	q_1^* (nm ⁻¹)	q_2^* (nm ⁻¹)	L_{B1} (nm)	L_{B2}^a (nm)	$x_{C(WAXS)}/w_{PLLA}$
L-5^d	76	0.42	0.86	15.0	14.6	0.77
D-7^e	88	0.35	0.75	18.0	16.8	0.79
	$l_c^{*(b)}$ (nm)	l_a^* (nm)	L (nm)	l_c (nm)	l_a (nm)	$x_{c(SAXS)}(\%)^{(c)}$
L-5^d	11.5	3.4	15.1	12.2	3.0	80
D-7^e	14.2	3.8	17.6	13.8	3.8	78

a) Valutato dalla posizione del picco di correlazione di secondo ordine come $L_{B2}=2*2\pi/q^*$

b) Valutato come $L_{B2} \cdot (x_{C(WAXS)}/w_{PLLA})$.

c) Valutato come $l_c/L \cdot 100$

d) Geometria leneare

e) Geometria dendronizzata G1

Tabella 3.7 Valori di long spacing (L_B), spessore dello strato amorfo (l_a^*) e spessore dello strato cristallino (l_c^*) calcolati dalla posizione del massimo d'intensità (q^*) della curva SAXS dopo correzione per il fattore di Lorentz nel caso del campione L-11 ad architettura lineare e $f_{PLLA} = 42\%$ alle varie temperature. Long spacing (L), spessore dello strato amorfo (l_a) e dello strato cristallino (l_c) ricavati dalle funzioni di autocorrelazione $p(r)$ di figura 4.17-4.19 relative al copolimero L-11. Grado di cristallinità valutato dai profili WAXS ($x_{C(WAXS)}$) e grado di cristallinità lineare calcolato dalle curve SAXS ($x_{C(SAXS)}$). Il valore di L_B è stato valutato come $L_B = 2\pi/q^*$.

T (°C)	q_1^* (nm ⁻¹)	q_2^* (nm ⁻¹)	L_{B1} (nm)	L_{B2}^a (nm)	$x_{C(WAXS)}$ (%)	
100	0.27	0.52	23.3	24.2	35	
60	0.33	0.63	19.0	19.9	48	
20	0.38	0.71	16.5	17.7	56	
T (°C)	$l_c^{*(b)}$ (nm)	l_a^* (nm)	L (nm)	l_c (nm)	l_a (nm)	$x_{C(SAXS)}^{(c)}$ (%)
100	13.5	9.77	23.4	8.8	14.5	39
60	11.4	7.61	18.6	7.6	11.0	42
20	11.6	4.96	15.3	9.5	5.8	62

- a) Valutato dalla posizione del picco di correlazione di secondo ordine come $L_{B2} = 2 \cdot 2\pi/q^*$
b) Valutato come $L_{B2} \cdot (x_{C(WAXS)} / w_{PLLA})$.
c) Valutato come $l_c/L \cdot 100$

Dalle curve delle figure 3.43 - 4.47 è possibile notare che la funzione di correlazione (normalizzata) presenta la forma tipica aspettata per una morfologia lamellare. In particolare si nota un massimo per distanze di correlazione $r=0$ che corrisponde al fatto che la probabilità di ciascun elemento scatterante di ritrovare se stesso a distanza di correlazione nulla è massimo. La funzione di correlazione diminuisce all'aumentare di r e in corrispondenza del minimo raggiunge valori negativi dovuti al fatto che per distanze di correlazione paragonabili con i valori degli spessori degli strati amorfi (l_a) e/o cristallini (l_c) la densità può discostarsi dal valore medio sia in senso positivo sia in senso negativo, ma non con probabilità identica. Tali fluttuazioni diventano successivamente più frequentemente positive all'aumentare di r , fino a raggiungere un massimo secondario in corrispondenza di una distanza di correlazione coincidente con L , il long spacing, ossia la periodicità tipica della morfologia lamellare. Si noti infine che per distanze di correlazione maggiori di L , le oscillazioni della funzione di

correlazione diventano sempre più smorzate e mediamente centrate intorno a 0, indicando che la densità elettronica per distanze di correlazione molto grandi si assesta intorno al valore medio.

In generale se il grado di cristallinità ottenuto da misure WAXS risulta maggiore del 50%, allora il valore letto dai grafici delle figure 3.43 - 3.47 come punto d'intersezione tra la retta che meglio interpola il tratto iniziale della funzione di correlazione (da $p(0)=1$ a $p(r_0)=0$) e la tangente al minimo di $p(r)$ corrisponde al valore di l_a . Per gradi di cristallinità minori del 50 %, invece, detto punto di intersezione corrisponde al valore di l_c . Noto l_a (l_c) il valore di l_c (l_a) viene calcolato come $l_c=L-l_a$ ($l_a=L-l_c$). Più in generale il punto che si ottiene in seguito a detta costruzione geometrica corrisponde allo spessore più piccolo che caratterizza un insieme di strati impilati l'uno sull'altro caratterizzati da differenza significative di densità elettronica.

I valori di L , l_a e l_c valutati dalla funzione di correlazione sono riportati in tabella 3.6 e 3.7 e confrontati con quelli ricavati dalla posizione del massimo di intensità delle curve SAXS dopo correzione per il fattore di Lorentz, L_B , l_a^* e l_c^* .

Nel caso dei copolimeri L-5 ($f_{\text{PLLA}} = 76\%$) ed D-7 ($f_{\text{PLLA}} = 88\%$) caratterizzati da un blocco di PEO di 2000 Da e per i quali la cristallizzazione del blocco di PEO è inibita si ottiene che i valori del *long spacing*, l_a e l_c ricavati con i due metodi risultano circa coincidenti. Per tali campioni è possibile calcolare la cristallinità lineare attraverso la relazione $x_{\text{C(SAXS)}}=l_c/L \cdot 100$. Si nota che in tutti i casi i valori della cristallinità lineare ($x_{\text{C(SAXS)}}$) risultano circa identici a quelli valutati dai profili WAXS, dopo aver opportunamente scalato dette cristallinità rispetto alla frazione ponderale di PLLA ($x_{\text{C(WAXS)}}/w_{\text{PLLA}}$). Ciò implica che il PEO viene quasi completamente espulso dalle zone amorfe intralamellari (figura 3.34 B), per cui forma domini amorfi che vanno a collocarsi nelle zone interlamellari, in accordo con l'ipotesi che già nel fuso il PEO forma domini indipendenti (figura 3.34 A).

Nel caso del campione L-11 ($f_{\text{PLLA}} = 42\%$) caratterizzato da una lunghezza dei blocchi circa identica e per il quale si verifica la cristallizzazione di entrambi i blocchi, per temperature maggiori di quella di cristallizzazione del blocco PEO la funzione di autocorrelazione a 100 e 60°C (figure 3.44 - 3.45) presenta la tipica forma di una morfologia lamellare indotta dalla cristallizzazione del blocco PLLA, in cui domini cristallini di PLLA di dimensioni caratteristiche di ≈ 9 nm si alternano a strati amorfi contenenti sia le porzioni di catena di PLLA non incluse nei cristalli sia i blocchi di PEO indipendentemente dal fatto che le catene di PEO e PLLA siano miscibili o

immiscibili nel fuso. In tabella 3.8 sono riassunte le densità della fase amorfa e della fase cristallina del PEO. Si nota che le densità della fase cristallina (forma α) e di quella amorfa del PLLA sono circa identiche e pari a $\rho \approx 1.25 \text{ g/cm}^3$, mentre la densità del PEO cristallino nella forma più stabile monoclinica è circa identica a quella del PLLA ($\rho = 1.22 \text{ g/cm}^3$) e quella del PEO amorfo è $\approx 1.1 \text{ g/cm}^3$. Pertanto ipotizziamo che la struttura del campione L-11 ($f_{\text{PLLA}} = 42\%$) a temperature maggiori di quella di cristallizzazione del blocco PEO è assimilabile a quella mostrata in figura 3.48, in cui domini cristallini di PLLA di forma lamellare e di spessore di circa 9 nm ed elevata densità elettronica si alternano a strati amorfi di spessore $\approx 10 \text{ nm}$ (a 60°C) di densità elettronica nettamente inferiore. Si noti che le dimensioni caratteristiche di tali domini valutati dalla posizione dei picchi di Bragg nelle curve SAXS (figure 3.36-3.37 B) e dalla funzione di correlazione (figura 3.44 - 3.45) per le temperature di 60 e 100°C sono circa identiche.

Tabella 3.8 Valori delle densità della fase amorfa e della fase cristallina del PLLA e del PEO.

Omopolimero	Densità della fase cristallina (g/cm^3)	Densità della fase amorfa (g/cm^3)
PLLA	1.290 ^a	1.248 ^b
PEO	1.227 ^c	1.067 ^a

a) Riferimento 34

b) Riferimento 27

c) Riferimento 18

Alla temperatura di 20°C per il campione L-11 si verifica anche la cristallizzazione del blocco PEO: dal momento che le densità del PEO cristallino è circa identica a quella del PLLA cristallino ipotizziamo che le periodicità $L \approx 15.3$ ottenuta sia dalla posizione del picco principale di correlazione dell'intensità SAXS dopo correzione per il fattore di Lorentz (figura 3.38 B) sia dalla funzione di autocorrelazione (figura 3.46, si veda anche tabella 3.7) sia dovuta alla distanza media tra le lamelle alternate di PEO e PLLA, secondo il modello di figura 3.48 B. Lo spessore più piccolo ricavato dalle funzioni di autocorrelazione è di 6 nm (figura 3.46). Assumiamo che questo corrisponda allo spessore degli strati amorfi l_a . pertanto, secondo tale modello, domini cristallini di PLLA di dimensioni caratteristiche $\approx 8 \text{ nm}$ (come nel caso del campione a 60°C , tabella 3.7) si alternano a strati di fase amorfa di spessore $l_a \approx 6 \text{ nm}$ per cui $L_l = l_a +$

$l_{c(PLLA)} \approx 14$ nm. Il dominio cristallino successivo è costituito da un blocco di PEO di dimensioni caratteristiche pari a ≈ 10 nm, seguito da strati di fase amorfa $l_a \approx 6$ nm, per cui $L_2 = l_a + l_{c(PEO)}$. Pertanto il valore di L osservato di ≈ 15 nm (tabella 3.7) risulta dalla media $L = (L_1 + L_2)/2$. Il valore della cristallinità lineare in tale ipotesi corrisponde a $x_{c(SAXS)} = [100 * l_{c(PLLA)} + l_{c(PEO)}] / (L_1 + L_2) \approx 60$ % in buon accordo con il grado di cristallinità valutata dal profilo WAXS, $x_{c(WAXS)} \approx 56$ % (tabella 3.7),.

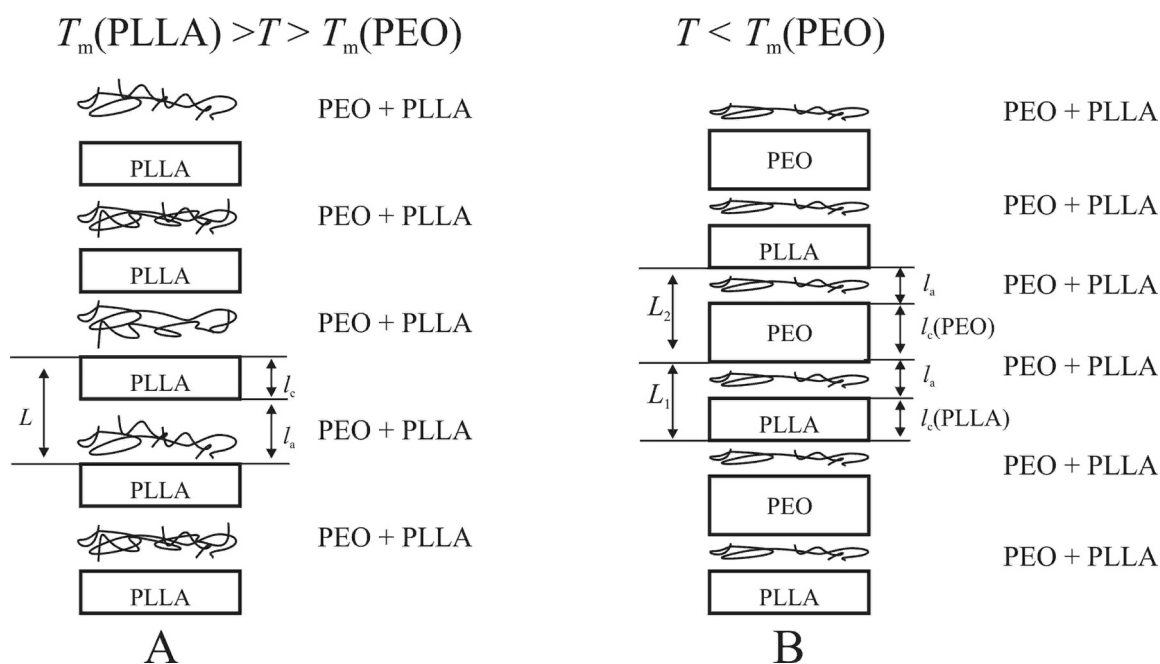


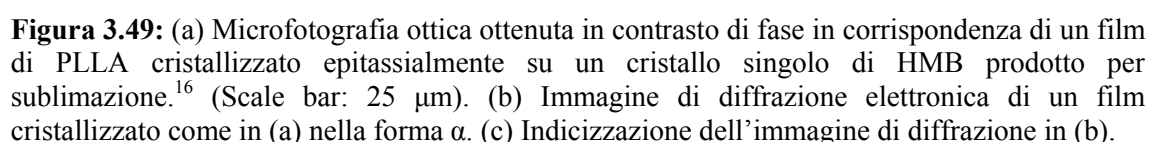
Figura 3.48: (A) Modello di stacks lamellari di PLLA per temperature comprese tra la temperatura di cristallizzazione del PLLA ≈ 147 °C e quella del PEO ≈ 56 °C. Le lamelle di PLLA si alternano a strati di fase amorfa costituiti da PLLA amorfo e uno strato di PEO fuso. (B) Modello strutturale della morfologia che si sviluppa a temperatura ambiente in seguito alla cristallizzazione del blocco PEO. Lamelle cristalline di PEO si alternano a lamelle cristalline di PLLA separate da strati di fase amorfa entro il medesimo stack lamellare. $L_1 = l_a + l_{c(PLLA)}$; $L_2 = l_a + l_{c(PEO)}$, per cui il valore di L osservato è $L = (L_1 + L_2)/2$ dal momento che il PEO cristallino e il PLLA cristallino hanno densità elettroniche circa coincidenti.

3.11 Analisi morfologica dei copolimeri PEO-*b*-PLLA tramite microscopia e diffrazione elettronica, e microscopia a forza atomica

- Cenni sul polimorfismo epitassiale del PLLA

Cartier *ed alt.*¹⁶ hanno riportato che per cristallizzazione epitassiale del PLLA utilizzando come substrato, esametilbenzene (HMB), si ottengono due forme cristalline. In particolare a 155 °C si ottiene la forma più stabile del PLLA, la forma α e a 140°C si ottiene una modificazione cristallina ottenibile solo per epitassia, la forma γ (figura 3.49).

La cristallizzazione epitassiale del PLLA sul HMB a 155°C dà luogo ad un film polimerico, ove i cristalli sono orientati secondo un'unica orientazione con gli assi di catena paralleli al piano del film polimerico (figura 3.49 a). La corrispondente immagine di diffrazione (figura 3.49 b) suggerisce che i cristalli così ottenuti sono nella modificazione cristallina stabile del PLLA, la forma α , caratterizzata da catene in conformazione elicoidale 10_7 in accordo con le conclusioni di De Santis e Kovacs¹⁰. Utilizzando i parametri di cella $a = 1.06$ nm, $b = 0.610$ nm, $c = 2.88$ nm Cartier *ed alt.*¹⁶ hanno stabilito che il piano di contatto è il piano bc . Infatti il pattern mostra solo riflessi indicizzati come $00l$, $01l$, $02l$. L'immagine di diffrazione è modellata in figura 3.49 c.¹⁶



Quando la cristallizzazione epitassiale ha luogo a temperature più basse ($\approx 140^\circ\text{C}$) in presenza di HMB si ottiene un'immagine di diffrazione differente (figura 3.50 a) che ha suggerito la formazione una nuova forma cristallina, la forma γ . Questa immagine di diffrazione pur avendo alcune caratteristiche di un pattern di fibra, non lo è. Infatti l'immagine è asimmetrica rispetto alla direzione dell'asse di catena c . Questa asimmetria è predominante per il doppietto di riflessi indicato dalla freccia sul primo strato di figura 3.50 a, che ha un'intensità significativamente differente dall'altra parte del meridiano e sta ad indicare che non abbiamo a che fare con un pattern di fibra. L'immagine di diffrazione non corrisponde ad un asse di zona singolo: l'esistenza di diversi set di spot di diffrazione $hk0$ (e corrispondenti hkl), che potrebbe suggerire una

morfologia a fibra, nasce da una semplice circostanza caratteristica, anche se favorevole, essenzialmente dovuta alla coesistenza di differenti piani di contatto, di cui il principale è il piano ac . Tutti i riflessi dell'immagine di diffrazione possono essere attribuiti se i due riflessi equatoriali più forti sono indicizzati come 110 e 200 di una cella ortorombica. I parametri di cella sono $a = 0.995$ nm, $b = 0.625$ nm, $c = 0.88$ nm e la cella ospita due eliche 3_1 . In figura 3.50 b viene riportata l'indicizzazione dell'immagine di diffrazione con questa struttura cristallina ipotizzando ac come il piano di contatto (asse di zona $[010]$).¹⁶

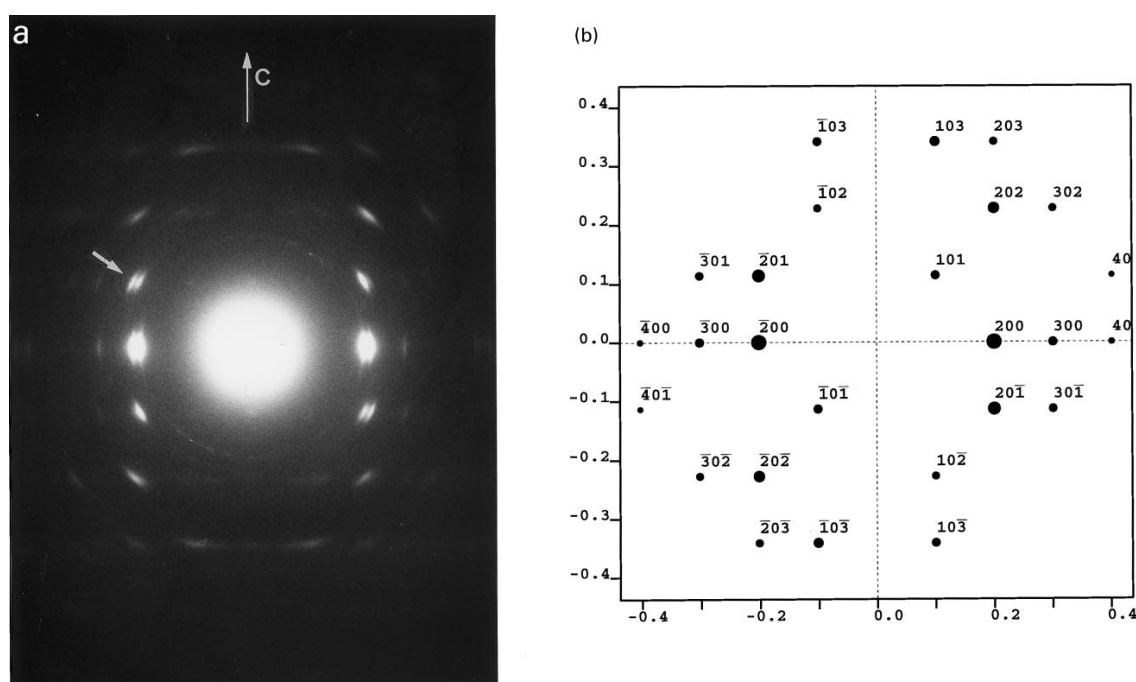


Figura 3.50: (a) Immagine di diffrazione di un film di PLLA cristallizzato epitassialmente su cristalli di HMB a 140°C.¹⁶ Asse di catena verticale. Da notare l'asimmetria dell'immagine di diffrazione rispetto all'asse di "fibra" verticale come illustrato dal doppietto sulla linea di primo strato (b) Indicizzazione di parte dell'immagine di diffrazione in (a).

Le principali caratteristiche della cristallizzazione epitassiale del PLLA sono: l'estrema versatilità del HMB nell'indurre le differenti forme cristalline di PLLA a seconda della temperatura; e la formazione di un'orientazione tipo cristallo singolo nella forma γ , come è attestato dall'asimmetria del suo pattern di diffrazione.

La versatilità del HMB come substrato è difficile da analizzare, in vista del fatto che non sono disponibili immagini di diffrazione composite PLLA/HMB, a causa della

volatilità del HMB. L'esametilbenzene ha una cella triclina con parametri $a = 8.92 \text{ \AA}$; $b = 8.86 \text{ \AA}$; $c = 5.30 \text{ \AA}$; $\alpha = 44^\circ 27'$; $\beta = 116^\circ 43'$; $\gamma = 119^\circ 34'$.³⁵ Nella cella, i piani degli anelli benzenici sono paralleli al piano ab . È interessante notare che i parametri a e b del HMB sono vicini alla distanza di ripetizione dell'asse di catena del PLLA nella conformazione ad elica 3_1 , e anche al passo dell'elica 10_7 ($28.8/3 = 9.4 \text{ \AA}$). Modelli molecolari dell'abito cristallino mostrano che le facce predominanti sono quelle con bassi valori degli indici $hk0$, cioè le facce esposte includono i parametri a e/o b . Pertanto sulla base delle caratteristiche dell'abito cristallino del HMB non è possibile effettuare alcuna ipotesi definitiva sugli indici della faccia cristallografica esposta da parte del substrato HMB, in quanto tutte le facce offrono sostanzialmente una periodicità simile alla ripetizione lineare di catena del PLLA.¹⁶

Per quanto riguarda l'asimmetria dell'intensità osservata nelle immagini di diffrazione della forma γ del tipo mostrato in figura 3.50 a, questa riflette il fatto che l'epitassia seleziona solo una faccia delle due possibili del piano di contatto di ogni piano cristallografico. Concentrando la nostra attenzione sul piano ac della forma γ , illustrato schematicamente in figura 3.51, risulta chiaro che la faccia frontale dello strato ha una topografia differente di quella di dietro: la prima è popolata dai gruppi metilici che sporgono quasi eretti fuori dalla faccia, mentre la seconda corrisponde più o meno alla base della proiezione triangolare delle eliche 3_1 . Come conseguenza, anche se le due facce di piani (010) sono caratterizzate da periodicità identiche entrambe favorevoli all'epitassia dimensionale con il substrato, abbiamo che una faccia può essere favorita come piano di contatto con l'HMB per ragioni topografiche, ovvero l'epitassia discrimina tra l'asse $+\mathbf{b}$ e l'asse $-\mathbf{b}$. Come illustrato nel paragrafo 3.2, dal momento che le eliche 3_1 poste ai vertici della cella ortorombica della forma γ del PLLA sono parallele, tutte le eliche del piano di contatto appartenenti al medesimo dominio cristallino sono parallele tra loro, e per ciascun dominio possono essere sia parallele sia antiparallele rispetto alle eliche di domini cristallini adiacenti. Si noti tuttavia, che qualunque sia la relazione di direzionalità delle eliche appartenenti alle facce di contatto con il substrato tra domini "cristallo singolo" adiacenti, la coesistenza di questi domini antiparalleli mantiene l'asimmetria del pattern di diffrazione di figura 3.50. La situazione è molto simile per l'altro set di riflessi, gli $11l$, presenti nel pattern di diffrazione di figura 3.50 a. La presenza di questi riflessi indica che i piani di contatto coinvolti sono i $\{310\}$ (figura 3.51). Tali piani presentano caratteristiche reticolari paragonabili a quelle dei piani $\{010\}$, in virtù dell'impacchettamento quasi esagonale

delle eliche. Infatti la distanza tra catene è: 10.6 Å nei piani {310} e 9.6 Å nei piani {010}. Comunque, i piani di contatto {310} sono strutturalmente meno regolari dal momento che eliche consecutive nel piano di contatto sono antiparallele tra loro. Ciò nonostante, possono essere individuati due distinte e differenti superfici di contatto, che corrispondono approssimativamente, da un lato, ai gruppi metilici “sporgenti” sulla superficie dei piani {310}, e dall’altro, ai gruppi metilici che giacciono più aderenti a detta superficie. Se la regola di selezione descritta per le superfici di contatto {010} può essere applicata anche ai piani {310} avremo che soltanto una delle due facce di questi ultimi piani è preferenzialmente esposta all’epitassia sul HMB. Facce topograficamente e in parte anche strutturalmente simili della famiglia di piani {310} e {010} sono evidenziate in figura 3.51 dalle “punte” leggermente ombreggiate. Se l’epitassia coinvolge selettivamente un’unica faccia di contatto per ciascuna famiglia di piani {310} e {010} con caratteristiche topografiche e strutturali simili, gli assi di zona osservati corrispondono alle direzioni reticolari $\langle 010 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ di figura 3.51. Tali assi di zona producono un’immagine di diffrazione con asimmetria simile, e quindi spiegano in pieno le asimmetrie osservate nell’immagine di diffrazione dei film di PLLA cristallizzati in forma γ su HMB.¹⁶ In conclusione la forma γ del PLLA ottenuta per epitassia su HMB rappresenta un caso interessante di selettività del substrato in grado di discriminare tra due facce non equivalenti di uno stesso piano cristallografico, e quindi di generare una tessitura complessa di cristalli la cui immagine di diffrazione elettronica equivale a quella di un vero e proprio cristallo singolo.

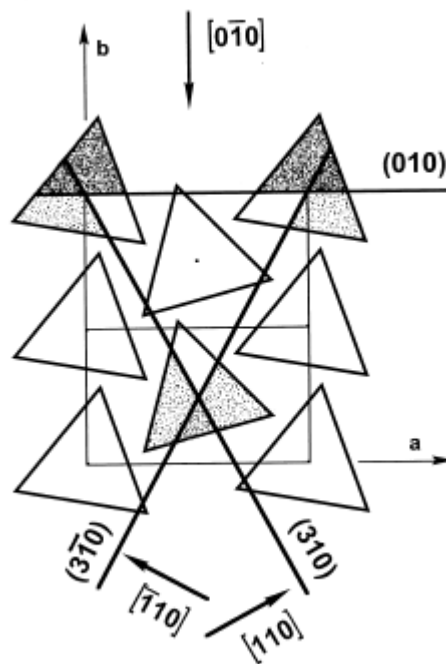


Figura 3.51: Illustrazione della specificità delle facce di contatto risultanti dall'epitassia su HMB della forma γ del PLLA, che dà luogo all'immagine di diffrazione asimmetrica di figura 5.2. Le eliche sono schematizzate da triangoli, con i gruppi metilici sporgenti della faccia di contatto ombreggiata in grigio scuro (piano di contatto più probabile (010)) e in grigio chiaro (piani di contatto {310}). Dal punto di vista del substrato le direzioni selezionate per il contatto (indicate dalle frecce in grassetto) sono: per i piani di contatto {010} viene selezionata la faccia vista in direzione dalla direzione $+b$, e non la faccia vista in direzione $-b$; da cui deriva l'asimmetria dell'immagine di diffrazione in figura 3.50 a. Una spiegazione simile è applicata anche per i piani di contatto {310}. I vari assi di zona sono illustrati dalle frecce in grassetto. Le due direzioni di visualizzazione lungo i piani {110} (frecce in basso) producono un pattern con simmetria identica.

- **Preparazioni dei film orientati mediante tecniche di cristallizzazione epitassiale e solidificazione direzionale**

I film sottili dei campioni analizzati sono stati preparati per casting su vetrini, mediante evaporazione di una soluzione allo 0.5 % w/w in dicloroetano. Il substrato utilizzato per orientare i microdomini, mediante cristallizzazione epitassiale e solidificazione direzionale, è l'esametilbenzene (HMB) che presenta analogie dimensionali con il PLLA. L'HMB ha una cella triclina con parametri $a = 8.92 \text{ \AA}$; $b = 8.86 \text{ \AA}$; $c = 5.30 \text{ \AA}$; $\alpha = 44^\circ 27'$; $\beta = 116^\circ 43'$; $\gamma = 119^\circ 34'$ (figura 3.52).³⁸

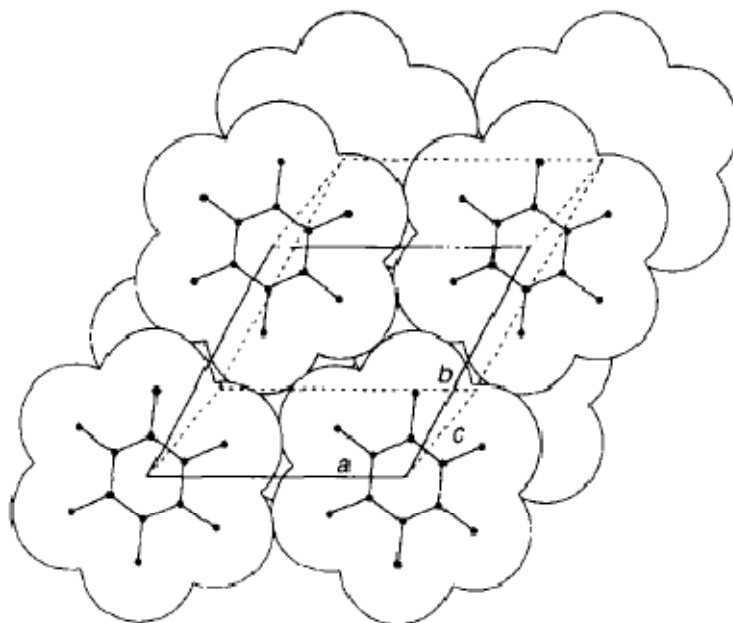


Figura 3.52: Struttura cristallina dell'HMB.

I cristalli singoli di HMB sono stati ottenuti per lenta evaporazione del solvente a temperatura ambiente da soluzioni di xilene sulla superficie dell'acqua, secondo quanto indicato da Izumi.³⁸ La cristallizzazione sulla superficie dell'acqua previene la formazione di difetti del reticolo a contatto con il recipiente di crescita. Una volta formati i cristalli singoli vengono raccolti per *fishing* su slide in vetro.

Per la **cristallizzazione epitassiale** è stata eseguita la seguente procedura. Alcune gocce di soluzione di polimero vengono depositate su un vetrino da microscopio, ottenendo un film sottile per lenta evaporazione del solvente. Il film viene successivamente portato a fusione fino a 180°C utilizzando un Kofler hot bench provvisto di un gradiente di temperatura da 25°C a 240°C e raffreddato lentamente fino a ~150°C. A questa temperatura vengono depositati sulla superficie del film polimerico i vetrini su cui sono depositati i cristalli del substrato previamente accresciuti. Si noti che la temperatura prescelta di 150°C è tale da evitare la fusione dei cristalli di HBM la cui temperatura di fusione è di circa 168°C. Infine il sandwich è stato trasferito alla temperatura di cristallizzazione.

La **solidificazione direzionale** è stata eseguita fondendo una piccola quantità di substrato insieme al film tra due slide in vetro, utilizzando un Kofler hot bench e portando poi il sandwich alla temperatura di cristallizzazione facendolo scivolare gradualmente sul bench.

In entrambi i casi, cristallizzazione epitassiale e solidificazione direzionale, dopo il raffreddamento i due vetrini sono stati separati e il substrato è stato rimosso riponendo i vetrini sottovuoto in una stufa da vuoto a 25°C per almeno 24h.

3.12 Diffrazione elettronica (ED)

In figura 3.53 è riportata l'immagine di diffrazione elettronica (ED) ottenuta nel caso del film dell'omopolimero PLLA ($M_n \approx 7000$ Da) dopo solidificazione direzionale con HMB. Tale immagine, presenta le caratteristiche di asimmetria già descritte nel caso dell'immagine di diffrazione in figura 3.50 a. Il PLLA cristallizza in forma γ . Ciò è legato alla modalità piuttosto rapida con cui si è effettuato il raffreddamento del campione, per cui la cristallizzazione del PLLA avviene a $T \leq 140$ °C. Il film, infatti, è stato ottenuto per raffreddamento dal fuso muovendo il campione a velocità non controllata (a mano) su un Kofler Hot bench con gradiente di temperatura.

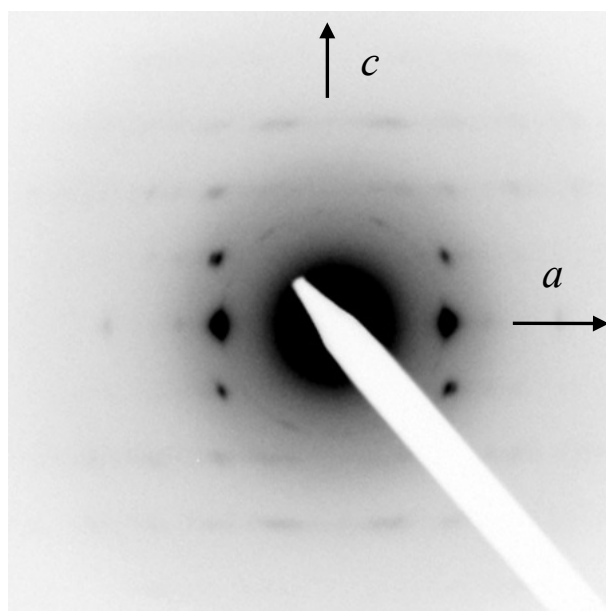


Figura 3.53: Immagine ED di un film di PLLA ($M_n \approx 7000$ Da) dopo solidificazione direzionale con HMB in condizioni non controllate di raffreddamento.

Tabella 3.9: Distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica per il campione PLLA ($M_n \approx 7000$ Da) in seguito a solidificazione direzione con HMB (figura 3.53) e confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett})³⁹

hkl	$d_{\text{lett}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$
200	4.97	4.97
201	4.33	4.34
202	3.29	3.22
103	2.81	2.83
203	2.53	2.55
400	2.49	2.52

L'immagine di diffrazione elettronica in figura 3.53, può essere indicizzata sulla base di un reticolo reciproco a^*-c^* (vedi tabella 3.9) indicando che le lamelle di PLLA giacciono con il piano a^*-c^* parallelo al piano di giacitura. Ciò corrisponde all'ottenimento di cristalli “edge-on” con asse di catena parallelo al substrato. Questo tipo di giacitura da parte dei cristalli singoli dei polimeri si manifesta solo in opportune condizioni (i.e. per effetti di campi meccanici esterni) o utilizzando “supporti” scelti *ad hoc*, come nel nostro caso.

In figura 3.54 è riportata l'immagine di diffrazione del copolimero lineare L-11 cristallizzato epitassialmente su HBM anch'esso in condizioni di raffreddamento non controllato. Il PLLA cristallizza in forma α .

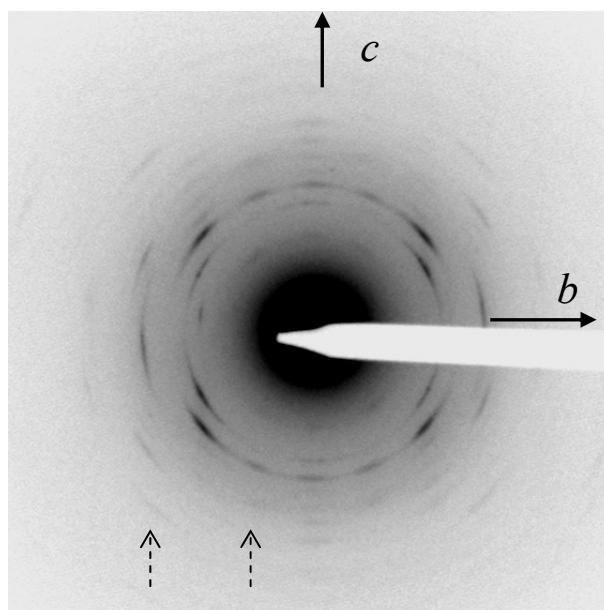


Figura 3.54: Immagine ED di un film del copolimero lineare L-11 ($f_{\text{PLLA}} = 42\%$) cristallizzato epitassialmente su cristalli di HMB in condizioni non controllate di raffreddamento.

Tabella 3.10: Distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica per il campione L-11 cristallizzato epitassialmente su cristalli di HMB (figura 3.54) e confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett})³⁹.

hkl	d_{lett} (Å)	d_{obs} (Å)
110	5.36	5.36
200	5.35	5.36
113	4.68	4.69
203	4.67	4.62
204	4.29	4.25
210	4.05	4.00
016	3.79	3.75
213	3.73	3.72
206	3.57	3.58
020	3.19	3.04
208	2.99	3.02

L'immagine di diffrazione elettronica in figura 3.54, può essere indicizzata sulla base di un reticolo reciproco b^*-c^* (vedi tabella 3.10) indicando che le lamelle di PLLA giacciono con il piano b^*-c^* parallelo al piano di giacitura. Anche in questo caso otteniamo cristalli “edge-on” con asse di catena parallelo al substrato.

La presenza dei riflessi 200, 203, 204, 206, 208 e dei riflessi lungo le linee indicate dalle frecce tratteggiate in figura 3.54, può essere spiegata dall'eventuale tilt dei cristalli rispetto all'asse c , oppure al possibile twist delle lamelle di PLLA, quando quest'ultimo è segregato in un copolimero a blocchi.

Il termogramma DSC (figura 3.11) e il profilo di diffrazione dei raggi X relativi al campione L-11 (figura 3.20) indicano che per questo campione la cristallizzazione del blocco di PEO non è inibita dalla presenza del blocco di PLLA. Tuttavia l'immagine di diffrazione in figura 3.54 non presenta riflessi relativi al PEO.

In figura 3.55 viene riportata l'immagine di diffrazione relativa ad un cristallo singolo di PEO ($M_n \approx 5000$ Da), ottenuto per casting a partire da una soluzione allo 0.5% w/w di PEO in dicloroetano. Il solvente adoperato e la concentrazione della soluzione è analoga a quella adoperata per ottenere i film dei PLLA, e dei copolimeri L-11 ed D-7 analizzati al TEM nelle immagini ED di figura 3.53, 3.54 rispettivamente. Inoltre la ED del PEO (figura 3.55) è stata effettuata esponendo il campione al fascio di elettroni per

≈ 30 s, come nel caso del campione L-11 Data la natura idrofila del PEO la preparazione della grid su cui è stata effettuata la diffrazione non è stata eseguita secondo la procedura adottata per gli altri campioni. In questo caso una gocciolina di soluzione allo 0.5 % in peso di PEO in dicloroetano è stata depositata direttamente sulla grid da microscopio ed è stato fatto evaporare il solvente sottovuoto.

La simmetria tetragonale apparente della ED di figura 3.55 è tipica del PEO nella normale forma cristallina con eliche 7_2 . Infatti la cella elementare del PEO è monoclinica ed è caratterizzata da assi $a=7.96$ Å, $b=13.11$ Å e $c=19.39$ Å (asse di catena) e $\beta = 124.8^\circ$ per cui $2a\sin\beta = b$.⁴⁰ Nella ED di figura 3.55 si osservano essenzialmente i riflessi 120 ($d = 4.62$ Å) per cui non è possibile assegnare la direzione degli assi a^* e b^* .

L'osservazione dei riflessi caratteristici del PEO nell'immagine ED dell'omopolimero (figura 3.55) in condizioni analoghe a quelle utilizzate per ottenere le immagini ED del copolimero L-11(figura 3.54) esclude quindi la possibilità che i cristalli di PEO nel caso del copolimero L-11 non siano osservati perché soggetti a fusione quando sono investiti dal fascio di elettroni.

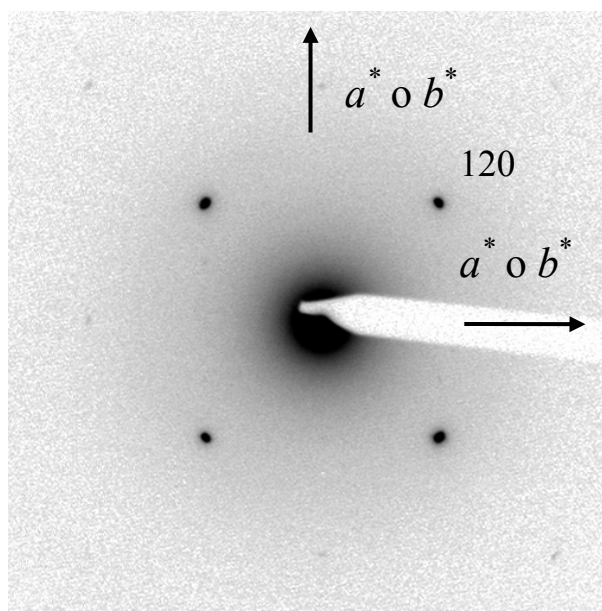


Figura 3.55: Immagine ED di un film dell'omopolimero PEO con $M_n \approx 5000$.

L'assenza di riflessi relativi al blocco di PEO nell'immagine di diffrazione relativa al copolimero L-11 (figura 3.54) può essere giustificata ipotizzando che tale blocco non

riesca a cristallizzare poiché segregato in spazi ristretti dalle lamelle di PLLA che si formano a temperatura più alta di quella di cristallizzazione del PEO.

In figura 3.56 è riportata l'immagine di diffrazione elettronica ottenuta nel caso del film del copolimero dendronizzato G1 cristallizzato epitassialmente su HMB in condizioni non controllate di raffreddamento dal fuso. Tale immagine presenta asimmetria nell'intensità dei riflessi analogamente alle immagini di diffrazione in figura 3.50 a e 3.53. Il PLLA cristallizza in forma γ .

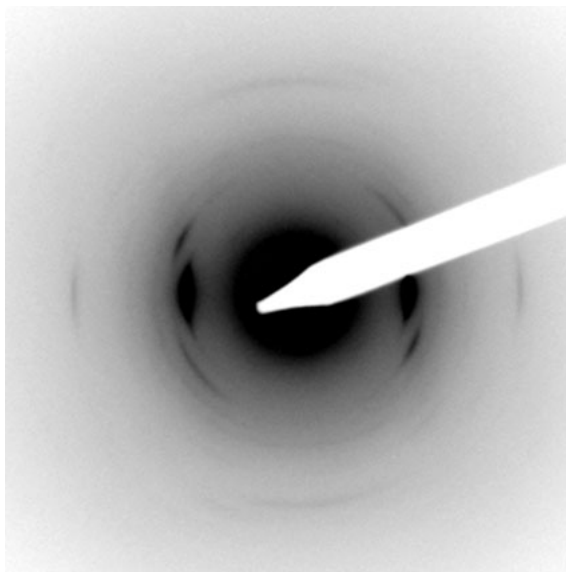


Figura 3.56: Immagine ED di un film del copolimero dendronizzato G1 D-7 ($f_{\text{PLLA}} = 88 \%$) cristallizzato epitassialmente su cristalli di HMB in condizioni non controllate di raffreddamento.

Tabella 3.11: Distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica per il campione D-7 cristallizzato epitassialmente su cristalli di HMB (figura 5.7) e confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett}).³⁹

hkl	$d_{\text{lett}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$
200	4.97	4.97
201	4.33	4.27
203	2.53	2.54
400	2.49	2.44

In tabella 3.11 sono riportate le distanze interplanari dei principali riflessi osservati nell'immagine di diffrazione elettronica in figura 3.56 e il confronto con i corrispondenti valori riportati in letteratura (d_{lett}).

Si noti che i dati di diffrazione elettronica dell'omopolimero PLLA e dei copolimeri L-11 ed D-7, figura 3.53, 3.54 e 3.56 rispettivamente, indicano che utilizzando le medesime condizioni di preparazione dei campioni TEM si ottiene la forma α nel caso del campione ad architettura lineare L-11 e la forma γ nel caso del copolimero ad architettura dendronizzata G1 D-7 e dell'omopolimero PLLA. Il diverso comportamento polimorfo di tali campioni non è direttamente correlabile alla diversa architettura e/o composizione dei sistemi in esame, dal momento che le condizioni di cristallizzazione sul substrato HMB sono state controllate solo in parte. L'analisi delle correlazioni tra architettura delle catene, forma cristallina ottenibile dal fuso in presenza del substrato e condizioni sperimentali richiederebbero una analisi più approfondita.

3.13 Analisi AFM e TEM

In figura 3.57 si riporta la micrografia ottica ottenuta in luce polarizzata di un cristallo di HMB utilizzato per la cristallizzazione epitassiale del PLLA. Esso appare sottoforma di lamella con le facce basali a forma di rombo. Appaiono altresì evidenti striature parallele ad uno degli assi del rombo dovute a difetti di crescita del cristallo di tipo lineare (dislocazioni).

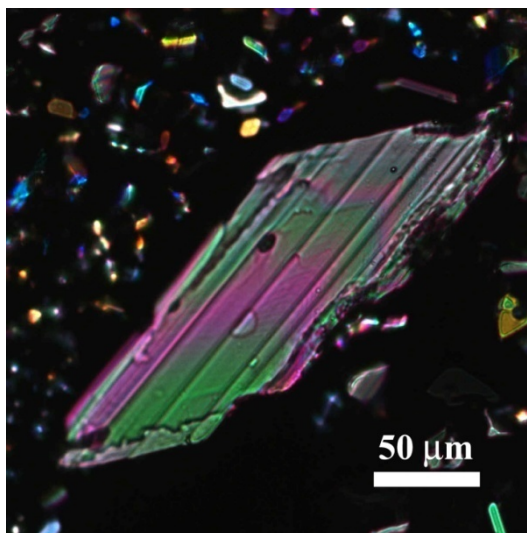


Figura 3.57: Micrografia ottica ottenuta in luce polarizzata di un cristallo singolo di HMB. Esso appare sottoforma di lamella con le facce basali a forma di rombo. Appaiono altresì evidenti striature parallele ad uno degli assi del rombo dovute a difetti di crescita del cristallo di tipo lineare (dislocazioni).

Nelle figure 3.58 - 3.60 sono riportate le immagini AFM (metodologia riportata in appendice A5) di fase dei film dei campioni di PLLA ($M_n \approx 7000$ Da), del copolimero lineare L-11 e del copolimero dendronizzato G1 D-7 cristallizzati epitassialmente su HMB. Tali immagini indicano che in queste condizioni è possibile ottenere separazione di fase: domini di lamelle di PLLA (striature chiare nelle figure 3.58 - 3.60) orientati parallelamente tra loro, separati da domini amorfi costituiti da PLLA in fase amorfa e PEO che non riesce a cristallizzare, di spessore variabile a seconda del campione (striature scure nelle figure 3.58 - 3.60). Le striature perpendicolari alle lamelle di PLLA, e indicate dalle frecce nelle figure 3.58 - 3.60, sono le tracce lasciate dalla superficie dei cristalli singoli di HMB (figura 3.57).

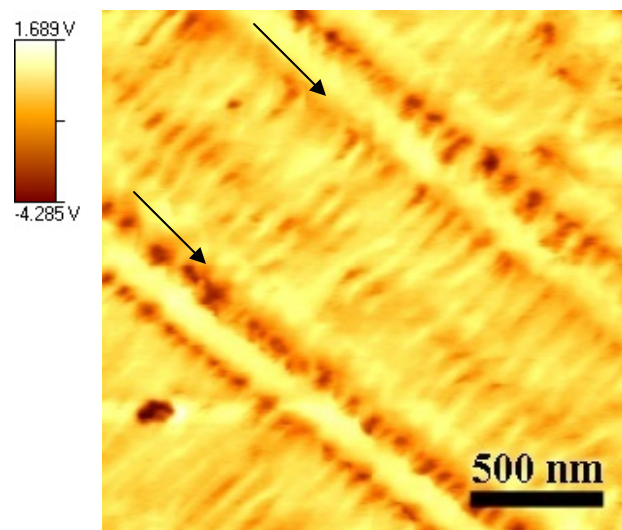


Figura 3.58: Immagine AFM di fase di un film del campione PLLA ($M_n \approx 7000$ Da) cristallizzato epitassialmente su HMB in condizioni non controllate di raffreddamento. Le regioni chiare rappresentano le lamelle di PLLA, le regioni scure la fase amorfa. Le striature (indicate dalle frecce) perpendicolari alle lamelle di PLLA sono dovute alle tracce lasciate dalla superficie striata dei cristalli singoli di HMB.

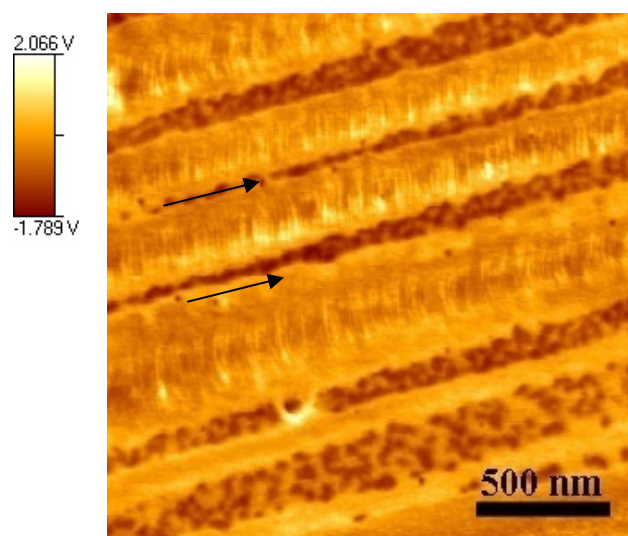


Figura 3.59: Immagine AFM di fase di un film del copolimero lineare L-11 ($f_{\text{PLLA}} = 42\%$) cristallizzato epitassialmente su HMB in condizioni non controllate di raffreddamento. Le regioni chiare rappresentano le lamelle di PLLA, le regioni scure la fase amorfa. Le striature (indicate dalle frecce) perpendicolari alle lamelle di PLLA sono dovute alle tracce lasciate dalla superficie striata dei cristalli singoli di HMB.

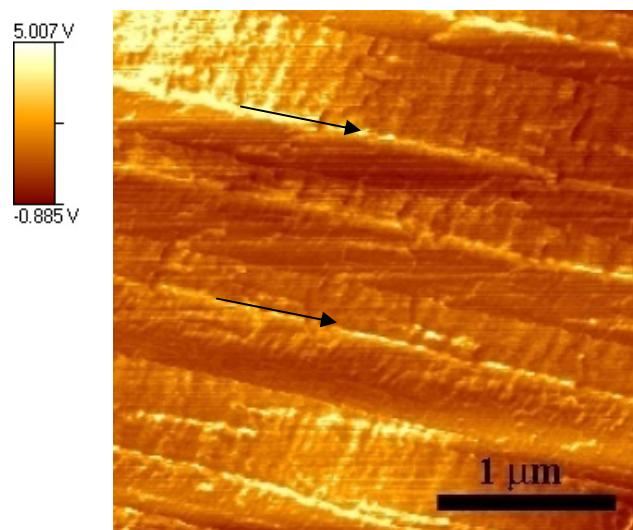


Figura 3.60: Immagine AFM di fase di un film del copolimero dendronizzato G1 D-7 ($f_{\text{PLLA}} = 88\%$) cristallizzato epitassialmente su HMB in condizioni non controllate di raffreddamento. Le regioni chiare rappresentano le lamelle di PLLA, le regioni scure la fase amorfa. Le striature (indicate dalle frecce) perpendicolari alle lamelle di PLLA sono dovute alle tracce lasciate dalla superficie striata dei cristalli singoli di HMB.

Nelle immagini in figura 3.58 relativa al campione di PLLA e in figura 3.60 relativa al copolimero D-7, le striature chiare rappresentano aggregati di due o più lamelle, mentre nell'immagine in figura 3.59 relativa al copolimero L-11 si riesce ad osservare il dettaglio della singola lamella. Quindi, nel caso dell'immagine AFM di fase relativa al campione L-11 (figura 3.59), è stato possibile determinare la periodicità L (long spacing) che risulta essere $25 \pm 5\text{nm}$ come mostrato a titolo di esempio in figura 3.61.

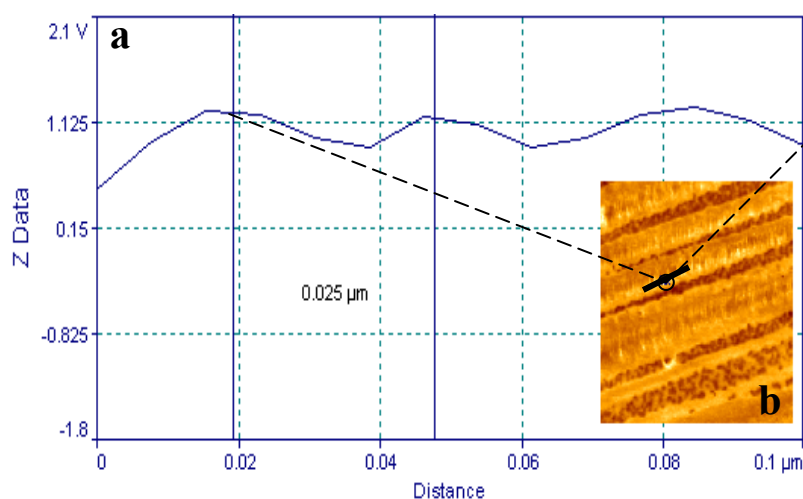


Figura 3.61: (a) Esempio di misura della periodicità lamellare relativa all'immagine AFM di fase, riportata in b, di un film del copolimero lineare L-11 ($f_{\text{PLLA}} = 42\%$) cristallizzato epitassialmente su HMB. La fase (in V) è stata letta lungo la linea cerchiata in b.

Per la collezione delle immagini *bright-field* col microscopio elettronico in trasmissione le grid su cui sono posti i film dei campioni sono state sottoposte ad un processo di *staining* con RuO_4 per un'ora. Il RuO_4 viene sequestrato esclusivamente nella fase amorfa che appare scura, rendendo visibile la formazione della nanostruttura ottenuta in seguito alla cristallizzazione epitassiale del PLLA.

L'immagine TEM del film del copolimero lineare L-11 cristallizzato epitassialmente su HMB è riportata in figura 3.62, mentre in figura 3.63 viene riportata l'immagine TEM di un film dello stesso campione dopo solidificazione direzionale con HMB. In entrambe le immagini si osservano zone scure che rappresentano la fase amorfa, e zone chiare che rappresentano domini lamellari di PLLA isorientati di spessore $l_c = 13 \pm 3$ nm.

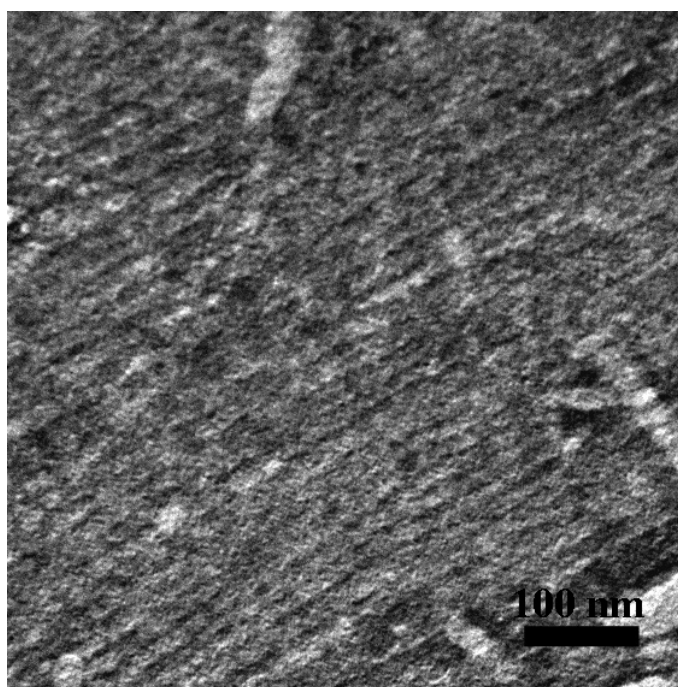


Figura 3.62: Immagine TEM di un film del copolimero lineare L-11 ($f_{\text{PLLA}} = 42$ %) cristallizzato epitassialmente su HMB in condizioni non controllate di raffreddamento e sottoposto a un 1 h di staining con RuO_4 . Le regioni chiare rappresentano le lamelle di PLLA, le regioni scure la fase amorfa.

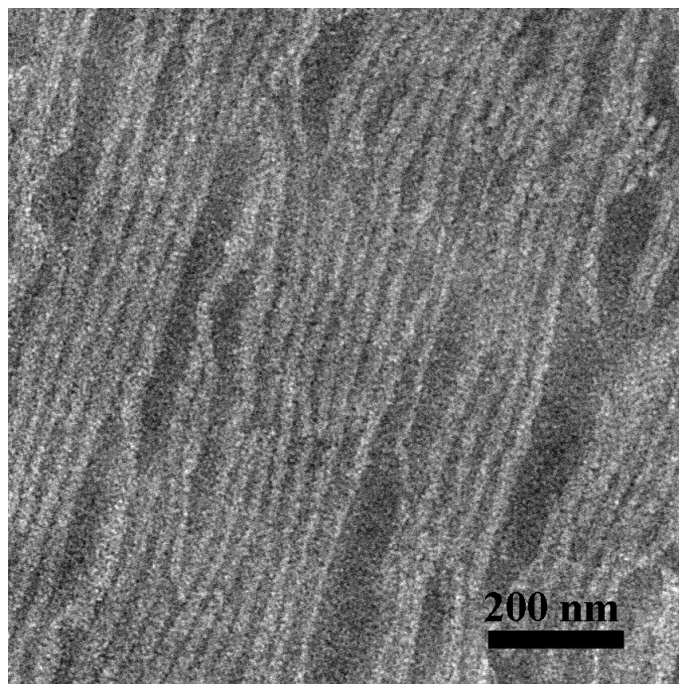


Figura 3.63: Immagine TEM di un film del copolimero lineare L-11 ($f_{\text{PLLA}} = 42\%$) dopo solidificazione direzione con HMB in condizioni non controllate di raffreddamento e 1 h di staining con RuO_4 . Le regioni chiare rappresentano le lamelle di PLLA, le regioni scure la fase amorfa.

L'immagine TEM del film del copolimero dendronizzato G1 D-7 cristallizzato epitassialmente su HMB è riportata in figura 3.64 a. Essa mostra zone scure che rappresentano la fase amorfa, e zone chiare che rappresentano domini lamellari di PLLA isorientati di spessore $l_c = 25 \pm 5$ nm. In figura 3.64 b viene riportata la trasformata di Fourier bidimensionale (figura 3.64 b) dell'immagine in figura 3.64 a. L'immagine in figura 3.64 b mostra che l'intensità è polarizzata lungo una linea normale alle lamelle. Effettuando l'antitrasformata di Fourier delle sole zone cerchiata in figura 3.64 b, si ottiene l'immagine in figura 3.64 c, in cui la periodicità lamellare è meglio evidente.

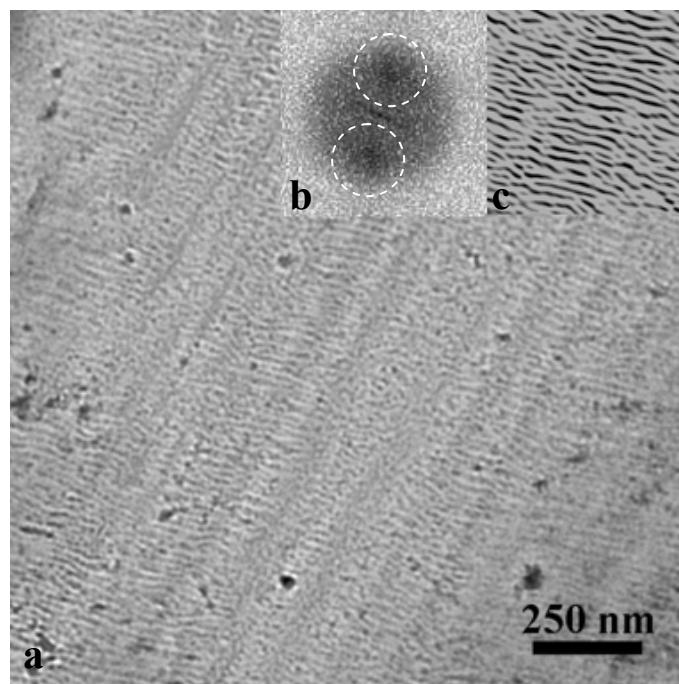


Figura 3.64: (a) Immagine TEM di un film del copolimero dendronizzato G1 D-7 ($f_{\text{PLLA}} = 88\%$) cristallizzato epitassialmente su HMB in condizioni non controllate di raffreddamento e sottoposto a un 1 h di staining con RuO_4 . Le regioni chiare rappresentano le lamelle di PLLA, le regioni scure la fase amorfa. (b) Trasformata di Fourier dell'immagine TEM in a. (c) Antitrasformata di Fourier delle zone cerchiata in b.

Il risultato ottenuto per tali campioni, risulta dal fatto che la cristallizzazione epitassiale e la solidificazione direzionale del PLLA secondo lamelle “edge on” induce strutturazione a livello nanometrico a lungo raggio dei campioni, in cui i domini costituiti dalle lamelle di PLLA e quelli costituiti dalla fase amorfa formano due fasi nettamente separate organizzate secondo una morfologia lamellare indipendentemente dalla percentuale di PLLA e dall'architettura del campione. Si noti che in tutti i casi è possibile ottenere domini lamellari di PLLA intercalati dalla fase amorfa di lunghezza di circa $2\text{--}3\ \mu\text{m}$, che formano stacks di dimensioni $> 10\ \mu\text{m}$. L'area delle zone lamellari nanostrutturate è criticamente dipendente dalla nostra abilità di accrescere cristalli di substrato con superfici basali di grandi dimensioni esenti da dislocazioni.

Pertanto lo studio effettuato nell'ambito del presente lavoro di tesi pone le basi di studi successivi intesi a costruire domini macroscopici con ordine a lungo raggio dell'orientazione e della periodicità della nanostruttura di morfologia lamellare. La rimozione selettiva di uno dei blocchi di PLLA per via chimica (idrolisi del PLLA in ambiente basico) potrebbe dar luogo a nanofili le cui superfici sono chimicamente funzionalizzabili (ad es. con gruppi $-\text{NH}_2$ e/o COOH) in modo da assicurare

l'immobilizzazione di proteine e/o acidi nucleici, per la costruzione di device elettronici per il riconoscimento molecolare mediante un approccio bottom-up.

L'approccio bottom-up prevede, la costruzione di superfici nano strutturate utilizzando un copolimero a blocchi idrofili alternati a blocchi idrofobici, su un supposto conduttivo. In particolare l'ottenimento di nanostrutture a morfologia lamellare di larga area superficiale, la rimozione selettiva di uno dei blocchi e la successiva funzionalizzazione della superficie del blocco rimanente con gruppi acidi o basici, dovrebbe portare alla costruzione di nanofili assemblati parallelamente tra loro con periodicità dell'ordine dei nanometri, con spessore nanometrico, o e di lunghezza dell'ordine dei μm , da utilizzare come elementi di circuiti integrati in dispositivi elettronici in grado di assicurare il riconoscimento molecolare.

Per effetto del riconoscimento molecolare si verifica un cambiamento di conducibilità. La misura della conducibilità rivela la presenza o meno di determinate molecole o sequenze nucleotidiche nel caso di DNA. Le variazioni di conducibilità sono piccole per effetto del riconoscimento molecolare pertanto bisogna massimizzare la superficie di contatto per avere un segnale misurabile significativo.

Lo sviluppo di dispositivi elettricamente indirizzabili per la rivelazione di specifiche molecole e/o sequenze molecolari (sensore elettronico) ha importanza per la ricerca in campo biologico (OGM), controlli di qualità alimentare, sistemi di protezione da bioterrorismo e in campo medico.

Conclusioni Capitolo III

Nel presente Capitolo è stata studiata la struttura e la morfologia di alcuni copolimeri a blocchi a base di poli(L-lattide) e poliossietilene ad architettura lineare e ad architettura ramificata ottenuta attraverso un metodo di sintesi innovativo messo a punto dalla Dott.ssa Lorella Izzo e dalla Dott.ssa Daniela Pappalardo dell'Università degli studi di Salerno.

In questo approccio di sintesi il poliossietilene-monometiletere (m-PEO) oltre ad essere usato tal quale come iniziatore monofunzionale per la sintesi del copolimero lineare, è stato ulteriormente funzionalizzato attraverso un processo di dendronizzazione, per fornire un numero variabile di gruppi ossidrilici al terminale di catena. Tali nuclei multifunzionali hanno rappresentato la base per la sintesi dei copolimeri dendronizzati di generazione 1 (G1) e generazione 2 (G2) attraverso un approccio “core first”.

I copolimeri in cui il blocco di PLLA è molto più lungo di quello di PEO, presentano dei picchi endotermici a temperature maggiori di 120°C dovuti alla fusione del blocco cristallino di PLLA così come dei picchi esotermici dovuti alla cristallizzazione dello stesso. Il copolimero lineare caratterizzato da una lunghezza paragonabile dei due blocchi presenta, inoltre, anche dei picchi endotermici a temperature inferiori di 60°C dovuti alla fusione del blocco cristallino di PEO così come un picco esotermico dovuto alla cristallizzazione dello stesso alla temperatura di circa 29,5 °C. Le temperature di fusione e di cristallizzazione aumentano con l'aumentare della percentuale in volume di poli(L-lattide). Lo stesso andamento si registra per le temperature di transizione vetrosa. Un unico campione ad architettura dendronizzata di prima generazione presenta un picco endotermico a circa 55°C che potrebbe essere attribuito alla fusione di cristalli di PEO.

Dall'analisi diffrattometrica di tutti i copolimeri presi in analisi sono presenti riflessi a valori di $2\theta=16.5^\circ$, 18.8° e 22° tipici dell'omopolimero PLLA nella forma cristallina termo dinamicamente più stabile, la forma α . Soltanto nel caso del copolimero lineare caratterizzato da una lunghezza paragonabile dei due blocchi sono presenti anche i riflessi caratteristici del PEO a $2\theta=19^\circ$ e 23° . Per individuare l'eventuale presenza di cristalli di PEO nei copolimeri sono stati registrati profili di diffrazione dei raggi X a diverse temperature, determinando la variazione relativa dell'intensità dei riflessi in corrispondenza della temperatura di fusione e cristallizzazione del PEO a $\approx 55^\circ\text{C}$ e 27°C , rispettivamente. Tale analisi conferma che la cristallizzazione del PEO non è inibita

dalla presenza del blocco di PLLA solo quando i due blocchi hanno lunghezza paragonabile. In tutti gli altri casi, infatti, non si nota alcun cambiamento marcato nell'intensità relativa dei riflessi.

Per alcuni campioni è stata inoltre effettuata l'analisi strutturale con la tecnica di diffusione dei raggi X al basso angolo (SAXS) sia allo stato fuso che a temperatura ambiente dopo averli ricristallizzati.

Dall'analisi allo stato fuso si nota la presenza di un massimo nella curva SAXS corretta per il fattore di Lorentz. Questa ci dà indicazioni su quanto il fuso sia eterogeneo e considerando l'ipotesi che tali eterogeneità derivano dalla presenza di domini di PEO disposti disordinatamente nella matrice di PLLA è stata determinata la distanza di correlazione media tra tali domini.

Dall'analisi della pendenza delle curve desmeared per i copolimeri nello stato fuso è stata inoltre determinato il tipo di interfaccia tra i due domini, netta per il campione ad architettura lineare e irregolare per il campione ad architettura ramificata. Per il copolimero lineare caratterizzato da una lunghezza paragonabile dei due blocchi le curve desmeared non presentano picchi o ginocchi. Ciò può essere dovuto ad un'omogeneità del fuso oppure ad un fuso eterogeneo i cui domini hanno dimensioni troppo elevate per poter essere rilevati nell'intervallo del vettore di scattering q campionato. È anche possibile che tali eterogeneità non hanno avuto modo di organizzarsi per motivi o di carattere cinetico o perché le curve SAXS sono state registrate a temperature maggiori della temperatura di ordine-disordine. Dall'analisi delle pendenze delle curve desmeared, per tale campione, per bassi valori di q , si calcola che questa diminuisce con una legge di potenza $\propto q^{-4}$. Ciò non ci permette di escludere l'ipotesi di un'eterogeneità del fuso.

L'analisi dei profili SAXS per i campioni cristallizzati dal fuso ha consentito di misurare per tali campioni la periodicità lamellare o "long spacing", e lo spessore medio delle lamelle cristalline nei campioni cristallizzati dal fuso. Tali parametri morfologici sono stati determinati sia direttamente dalla posizione del massimo d'intensità della curva SAXS corretta per il fattore di Lorentz utilizzando la legge di Bragg, sia dalla funzione di autocorrelazione costruita a partire dai profili SAXS.

I film di alcuni dei campioni, ottenuti per casting da soluzioni allo 0.5% in dicloroetano, sono stati sottoposti a tecniche di cristallizzazione epitassiale e/o solidificazione direzionale su esametilbenzene (HMB) intese ad ordinare i domini lamellari di PLLA.

Le immagini di diffrazione elettronica ED dei film in esame mostrano che il PLLA cristallizza in forma γ nel caso dell'omopolimero e del copolimero dendronizzato G1 analizzato e in forma α nel caso del copolimero lineare con lunghezza paragonabile dei blocchi. L'ottenimento dell'una o dell'altra forma cristallina è probabilmente dipendente dalla velocità con cui viene effettuato il raffreddamento in fase di cristallizzazione epitassiale e di solidificazione direzionale. In questo lavoro di tesi non si è focalizzata l'attenzione sull'eventuale correlazione esistente tra l'architettura dei campioni e la forma cristallina che si ottiene a seguito della cristallizzazione epitassiale e della solidificazione direzionale. Non si osservano, nelle immagini ED, riflessi caratteristici del PEO, neanche nel caso del campione lineare a lunghezza paragonabile dei blocchi. Ciò indica che blocco PEO non riesce a cristallizzare poiché segregato in spazi ristretti dalle lamelle di PLLA che si formano a temperatura più alta di quella di cristallizzazione del PEO.

Le immagini TEM e AFM dei film in esame rivelano che la cristallizzazione epitassiale e la solidificazione direzionale del PLLA secondo lamelle “edge on” induce strutturazione a livello nanometrico a lungo raggio dei campioni in cui i domini costituiti dalle lamelle di PLLA e quelli costituiti dalla fase amorfa formano due fasi nettamente separate organizzate secondo una morfologia lamellare indipendentemente dalla percentuale di PLLA e dall'architettura del campione. In tutti i casi è possibile ottenere domini lamellari di PLLA intercalati dalla fase amorfa di lunghezza di circa 2-3 μm , che formano stacks di dimensioni $> 10 \mu\text{m}$. L'area delle zone lamellari nanostrutturate è criticamente dipendente dalla abilità di accrescere cristalli di substrato con superfici basali di grandi dimensioni esenti da dislocazioni.

Lo studio effettuato nell'ambito del presente lavoro di tesi pone le basi di studi successivi intesi a costruire domini macroscopici con ordine a lungo raggio dell'orientazione e della periodicità della nanostruttura di morfologia lamellare per applicazioni nel campo della sensoristica.

Riferimenti bibliografici Capitolo III

1. <http://www.eco.unipmn.it/biblioteca/pdf/sit/sit20.pdf>;
2. <http://www.piovan.com/documenti/rassegna/Plastix0907.pdf>;
3. <http://www.european-bioplastics.org/index.php?id=158>;
4. http://images.sv.camcom.it/IT/f/aziendeSpeciali/BI/BIOMASS_report_ITA.pdf;
5. http://tesi.cab.unipd.it/10114/1/tesi_corpo_biblio.pdf ; Sarah Perdoncin
Tesi di laurea in Scienze e Tecnologie Alimentari, **2007**;
6. Carothers, W.H.; Hill, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 1559.
7. Gupta, M.C.; Deshmukh, V.G.; **1982** *Colloid & polymer science*, 260, 514.
8. Pitt, G.G.; Gratzl, M.M.; Kimmel, G.L.; Surles, J.; Sohindler, A. *Biomaterials* **1981**, 2, 215.
9. Miyata, T.; Masuko, T. *Polymer* **1997**, 38, 4003.
10. De Santis P, Kovacs A. *J Biopolym* 1968;6:299.
11. Hoogsteen, W.; Postema, A. R.; Pennings, A. J.; ten Brinke, G.; Zugenmaier, P. *Macromolecules* **1990**, 23, 634
12. Kobayashi, J.; Asahi, T.; Ichiki, M.; Okikawa, A.; Suzuki, H.; Watanabe, T.; Fukuda, E.; Shikinami, Y. *J. Appl. Phys.* **1995**, 77, 2957.
13. Sasaki, S.; Asakura, T. *Macromolecules* **2003**, 36, 8385.
14. Brizzolara, D.; Cantow, H. J.; Diederichs, K.; Keller, E.; Domb, A. *J. Macromolecules* **1996**, 29, 191.
15. Eling B, Gogolewski S, Pennings AJ. *Polymer* 1982;23:1587.
16. Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, 41, 8909.
17. Puiggali, J.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, 41, 8921.
18. Tadokoro H, Chatani Y, Yoshihara T, Murahashi S. *Makromol Chem* 1964;73:109
19. Takahashi Y, Sumita I, Tadokoro H. *J Polym Sci, Polym Phys Ed* 1973;11:2113
20. Fangming Gua, Haishan Bu, Ze Zhang *Polymer* 41 (**2000**) 7605–7609

21. Mai, S; Abbot, A.; Norton, D.; McKean, R.; Ryan, A.J. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 840.
22. Liu, Q.; Cai, C.; Dong, C.M. *Journal of Biomedical Materials Research* **2007**, *88*, 990.
23. G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525. L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
24. P. Mansky, P. M. Chaikin, E. L. Thomas, *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 1987
25. M. Park, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, *276*, 1401
26. M. Lazzari, M. A. Lopez Quintela, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583.
27. D. Fenwick, P. Smith, J.C. Wittmann, *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 128.
28. Zhu, L.; Cheng, S.Z.D.; Calhoun B.H.; Ge, Q.; Quirk, R.P.; Thomas, E.L.; Hsiao, B.S.; Yeh, F.; Lotz, B. *Polymer* **2001**, *42*, 5829.
29. S. Stradman, H. Tenhu, *Polymer* **2007**, *48*, 3938;
30. A. Kowalczyk-Bleja, B. Sierocka, J. Muzynski, B. Trzebicka, A. Dworak, *Polymer* **2005**, *46*, 8555
31. Davis, K.A.; Charleux, B.; Matyjaszewsky, K. *J. Polym. Sci. Polym. Chem* **2000**, *38*, 2274.
32. Matyjaszewsky, K; Shipp, D.A.; Mc Murtry, G.P.; Gaynor, S.G. *J. Polym. Sci. Polym. Chem* **2000**, *38*, 2023
33. Izzo, L.; Pappalardo, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**. In stampa.
34. *Polymer Handbook* Ed. J. E. Mark, Oxford University Press, **1999**.
35. Vonk, C. G. *J. Appl. Cryst.* **1975**, *8*, 340
36. Strobl, G. R.; Schnieder, M. J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 1343.
37. Ruland, W. *J. Appl. Cryst.* **1971**, *4*, 70.
38. Kunihide Izumi, *Journal of Crystal Growth* **169 (1996)** 325-330
39. ICDD: International Crystallographic Diffraction Data-Data base cristallografico.
40. A.J. Kovacs, B. Lotz, A. Keller, *J. Macromol. Sci.-Phys., B3(3)*, 385-425 (sept., **1969**)

CAPITOLO IV

Nanocompositi ibridi a base di nanostrutture da copolimeri a blocchi amorfi per applicazioni in microelettronica

4.1 Nuove memorie organiche a base di copolimeri a blocchi

Le tecniche litografiche attualmente utilizzate nell'industria dei semiconduttori per realizzare *patterns* per la costruzione di dispositivi elettronici non permettono di soddisfare le future esigenze dell'industria microelettronica ed in particolare la realizzazione di dispositivi di immagazzinamento dati ad alta densità costituiti da celle di memoria distanziate da poche decine di nanometri.¹

Il progresso tecnologico è legato, da almeno cinquanta anni, al concetto di miniaturizzazione.

Di fatto l'enorme sviluppo dell'elettronica negli ultimi decenni è dovuto all'abilità tecnica di disegnare circuiti integrati con milioni di componenti su placchette di silicio delle dimensioni di millimetri (i "chip"). Si parla in questo caso di micro-elettronica. Ma la spinta alla miniaturizzazione non si è fermata: si mira attualmente a raggiungere un limite in cui i singoli componenti hanno dimensioni quasi atomiche o dimensioni nanometriche. Questo darebbe la possibilità di sfruttare a pieno le peculiarità dei fenomeni quantistici, e i vantaggi in termini di potenza del dispositivo, risparmio di spazio e anche risparmio energetico potrebbero essere enormi. In una realtà che si basa ormai in maniera sempre crescente sull'utilizzo della trasmissione veloce dell'informazione e che per di più ha sempre meno risorse energetiche a disposizione, questi vantaggi non sono trascurabili.

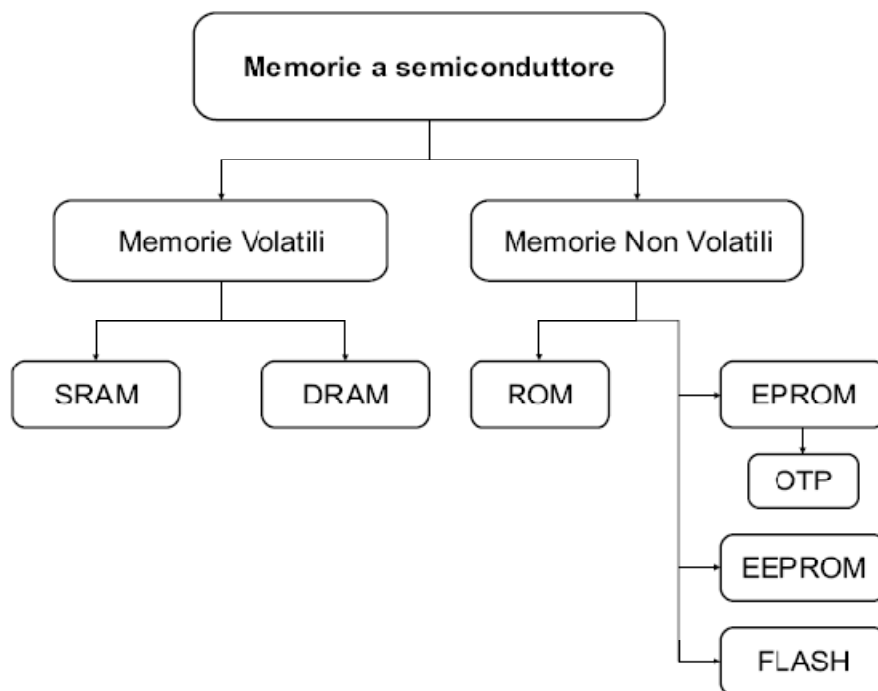
Un aspetto significativo di questa innovazione riguarda il fatto che la riduzione delle dimensioni dei dispositivi elettronici è abbinata ad un miglioramento delle prestazioni e delle capacità di immagazzinare dati.

All'aumento delle prestazioni in termini di velocità di elaborazione dei dati è corrisposto un pari sviluppo in termini di prestazioni dei dispositivi di memorizzazione.

I dispositivi di memorizzazione si possono classificare in diversi modi; in base alla caratteristica di volatilità vengono suddivisi in memorie volatili e non volatili (schema

1). Le memorie volatili, come le RWM (*Read-Write Memory*) sono in grado di mantenere l'informazione fino a quando viene tolta l'alimentazione. A questa tipologia di memorie appartengono le SRAM (*Static Random Access Memory*) e le DRAM (*Dynamic Random Access Memory*).

Le memorie non volatili (NVM) sono invece capaci di mantenere il dato immagazzinato anche se il dispositivo non è alimentato. Tra queste memorie possiamo citare le ROM (*Read-Only Memory*). Come si evince dall'acronimo le ROM possono essere solo lette, perché vengono programmate un'unica volta al momento della fabbricazione. Altri tipi di memorie non volatili sono le memorie ferroelettriche, le EPROM (*Electrically Programmable Read Only Memory*), le EEPROM (*Erasable Electrically Programmable Read Only Memory*) e le FLASH (la terminologia FLASH nasce dall'incredibile guadagno in velocità introdotto con questo tipo di memorie. Esse infatti permettono, diversamente dalle tecnologie precedenti, il salvataggio o la cancellazione di grandi blocchi di dati in un unico *step*).



Schema 1: Vari tipi di memorie a semiconduttore

L'esigenza di memorie ad alta densità di bit (numero di elementi di memoria per centimetro quadrato) ha spinto la ricerca verso lo studio di materiali avanzati e nuovi

approcci (bottom-up) che possono garantire la realizzazione di dispositivi ad alte prestazioni.

Nei nuovi approcci “bottom-up” i componenti attivi sono atomi o molecole, o aggregati di molecole e si cerca di controllarne e indirizzarne l’assemblaggio mediante meccanismi di riconoscimento molecolare in modo da utilizzare questi componenti come “building blocks” per realizzare nanostrutture. L’autoassemblaggio sta emergendo come un approccio bottom-up molto elegante per realizzare materiali nanostrutturati.²⁻⁶

In particolare l’autoassemblaggio di molecole organiche combinate con componenti inorganici, che presentano proprietà elettriche o magnetiche, permette potenzialmente la realizzazione di dispositivi elettronici a base di matrici organiche.

L’uso di questi nuovi materiali in sostituzione dei classici materiali inorganici (silicio drogato) offre una serie di vantaggi, quali l’ottenimento di apparecchiature flessibili e leggere, caratterizzate da un’area attiva di dimensioni nanometriche, attraverso processi di produzione semplici e economici.⁷

Nanocompositi costituiti da una fase conduttiva, come ad esempio nanoparticelle metalliche disperse in una matrice polimerica, hanno suscitato un notevole interesse in differenti aree scientifiche interessate all’elettronica organica. Infatti questi materiali possono essere utilizzati in varie tipologie di dispositivi costruiti mediante approcci legati all’elettronica organica.

Nei dispositivi di memoria basati su substrati organici l’effetto memoria è correlato a fenomeni di trasferimento, separazione o accumulo di cariche all’interno dei componenti attivi dello strato organico.⁸⁻¹¹

In questi nanocompositi l’aggregazione delle particelle metalliche utilizzate come fase conduttiva è una problematica che ostacola la realizzazione di un vero e proprio *nano pattern* formato da celle di memoria con periodicità e dimensioni nanometriche. Inoltre l’esigenza di disperdere all’interno della matrice polimerica le particelle metalliche comporta un posizionamento disordinato di queste ultime e ciò non permette di avere una spaziatura regolare tra le celle di memoria.

In questo capitolo viene descritto un nuovo approccio per la fabbricazione di dispositivi di memoria, basato sulla combinazione dei due concetti menzionati precedentemente: l’uso di materiali organici come strati attivi che garantiscono un processo di lavorazione semplice e a basso costo e permettono di realizzare apparecchiature flessibili e leggere,

e l'uso di copolimeri a blocchi che mediante il *self-assembly* permettono di realizzare nanostrutture^{4,12} con un meccanismo bottom-up.

L'ordine preformato della nanostruttura generata dal copolimero a blocchi viene utilizzato per realizzare un nanocomposito ibrido innovativo in cui le nanoparticelle sono guidate dall'ordine della matrice preformata.¹³ In particolare viene riportata per la prima volta la realizzazione di una memoria organica ad alta densità di bit realizzata da una matrice nanostrutturata ottenuta combinando copolimeri a blocchi e nanoparticelle funzionalizzate.

4.2 Materiali

Per la realizzazione del dispositivo di memoria è stato utilizzato un copolimero di blocco poli(stirene-*b*-metilmetacrilato) (PS-*b*-PMMA), acquistato dalla *Polymer Source Inc.* (figura 2.1).

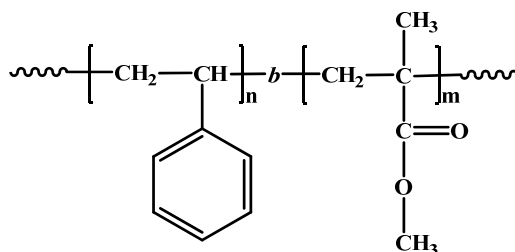


Figura 4.1: Struttura del poli(stirene-*b*-metilmetacrilato)

Le caratteristiche del campione sono riportate nella tabella 4.1.

Tabella 4.1: Masse molecolari dei blocchi PS e PMMA (M_n), frazione in volume del blocco PS (f_{PS}), indice di polidispersione (M_w/M_n) ed il grado di polimerizzazione N del campione PS-*b*-PMMA.

Copolimero	M_n (PS/PMMA) ^(a) (kDa)	f_{PS} (%Vol/Vol)	M_w/M_n ^(a)	N
PS- <i>b</i> -PMMA	47.4/140.4	28	1.11	1860

(a) Ottenuto da analisi GPC

(b) Calcolata dai valori delle masse molecolari dei due blocchi e dalle densità del PS e del PMMA, pari, rispettivamente a 1.04 g/cm³ e 1.17 g/cm³.

Industrialmente il copolimero a blocchi poli(stirene-*b*-metilmetacrilato) viene sintetizzato mediante polimerizzazione anionica vivente in tetraidrofurano ad una temperatura di -78 °C usando butil litio come iniziatore in presenza di LiCl. I macroanioni di polistirene sono passivati in coda da unità di difeniletilene (DPE) prima di aggiungere il metilmetacrilato.¹⁴⁻¹⁸

Le nanoparticelle funzionalizzate, utilizzate come fase conduttiva sono state sintetizzate mediante il metodo descritto da Brust *et al.*^{19,20} (i dettagli della sintesi sono riportati in appendice A8).

In particolare sono state sintetizzate nano particelle di oro (AuNPs) la cui superficie è passivata con 2-naftalentiolo (NT) (figura 4.2).

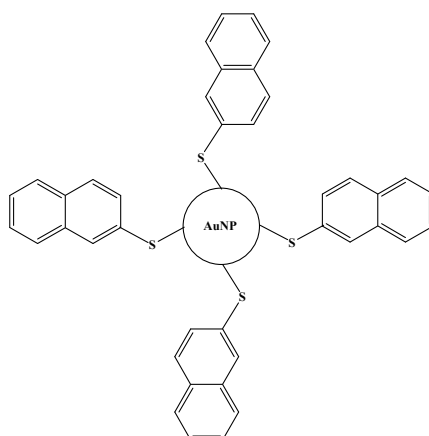


Figura 4.2: Struttura di una AuNP passivata con unità di 2-naftalentiolo (NT-AuNPs).

4.3 Analisi SAXS del copolimero a blocchi PS-*b*-PMMA

Per il campione PS-*b*-PMMA è stato effettuato uno studio di diffusione dei raggi X a basso angolo (metodologia riportata in appendice A3).

I profili di diffusione sono stati registrati su un film dello spessore di circa 100 μm ottenuto per casting dopo una lenta evaporazione del solvente a temperatura ambiente da una soluzione al 5 wt% del copolimero in toluene.

Nella figura 4.3 viene riportato il profilo sperimentale di intensità SAXS del film del campione PS-*b*-PMMA e i profili ottenuti dopo aver effettuato la correzione di desmearing e la correzione di Lorentz. Quest'ultima correzione corrisponde a moltiplicare l'intensità di scattering della curva desmeared per q^2 . E' evidente dal profilo corretto che è presente un singolo picco di correlazione a $q^* \approx 0.115 \text{ nm}^{-1}$ che indica una distanza di correlazione tra differenti oggetti di $\approx 2\pi/q^* = 55 \text{ nm}$.

La composizione del campione PS-*b*-PMMA ($f_p=0.28$) è tale da garantire per separazione di fase la formazione di microdomini cilindrici di PS che dovrebbero impacchettarsi in un reticolo esagonale, e tale geometria dovrebbe essere rispettata almeno a corto raggio.

Se il picco a $q^* = 4\pi\sin\theta/\lambda = 0.115 \text{ nm}^{-1}$ presente nel profilo SAXS di figura 4.3 corrisponde allo scattering dei piani (100) o (010) di un reticolo esagonale e la distanza interplanare di questi piani è $d_{100} = \lambda/2\sin\theta = 2\pi/q^* = 55 \text{ nm}$, si ha che la distanza media tra i cilindri, ossia la periodicità del reticolo esagonale, è $a = d_{100}/\sin 60^\circ \approx 63 \text{ nm}$.

In un reticolo esagonale perfetto dovrebbero essere presenti nel profilo SAXS anche picchi di correlazione a valori di q tali che $q/q^* = (3)^{1/2}, (4)^{1/2}, (7)^{1/2}, (9)^{1/2}$ etc. Questi picchi in realtà non sono presenti nel profilo riportato in figura 4.3 B o hanno intensità molto bassa. Questo indica un alto grado di disordine nell'impacchettamento dei cilindri di PS nella matrice di PMMA.

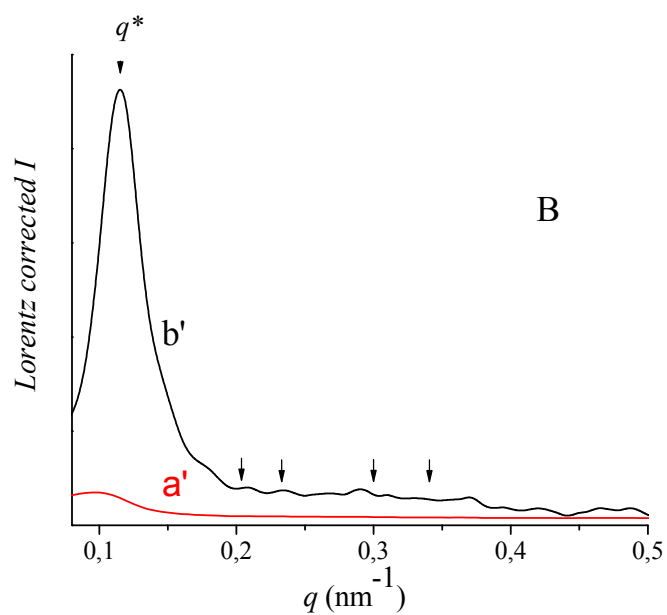
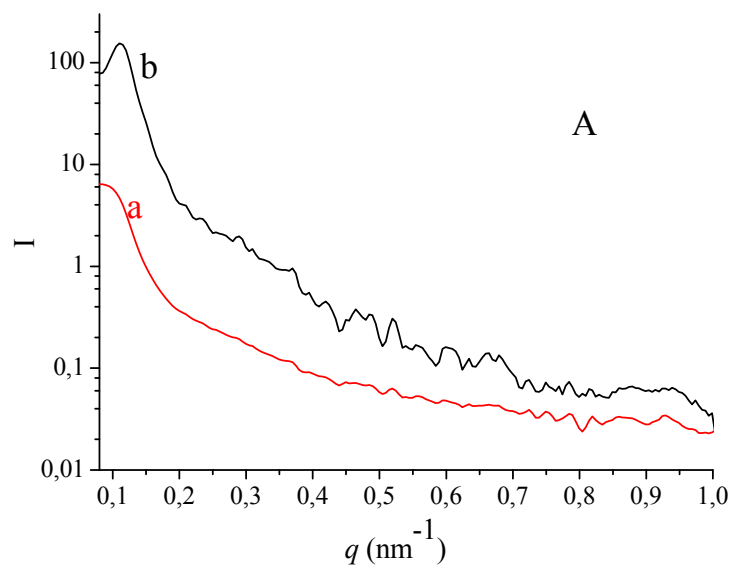


Figura 4.3: (A) Profili SAXS di un film spesso di PS-*b*-PMMA preparato per casting da una soluzione al 5 wt% del copolimero in toluene a temperatura ambiente. Vengono riportati i profili sperimentali smeared (curva a) e desmeared (curva b) e i corrispondenti profili corretti per il fattore di Lorentz (curva a' e b'). Le frecce in B mostrano le posizioni dei riflessi per un arrangiamento esagonale dei cilindri di PS nella matrice di PMMA previste a $q/q^* = (3)^{1/2}$, $(4)^{1/2}$, $(7)^{1/2}$, $(9)^{1/2}$.

4.4 Analisi SAXS delle nanoparticelle(NT-AuNPs)

Una sospensione di nanoparticelle in toluene è stata inizialmente trattata in un bagno a ultrasuoni a 37 kHz per circa 4 ore, in modo da limitare la formazione di aggregati di nanoparticelle, e successivamente la sospensione è stata introdotta in un capillare di quarzo per registrare i profili SAXS.

Il profilo SAXS desmeared della sospensione (0.5 mg/ml) di NT-AuNp in toluene è riportato in figura 4.4. Dal profilo SAXS si evince che lo scattering è dominato dal *core* del metallo (Au) e il contributo dovuto allo *shell* costituito dai ligandi di 2-naftalentiolo è minimo. La presenza di un picco di correlazione nel profilo SAXS di figura 4.4 a $q \approx 2 \text{ nm}^{-1}$ e il forte incremento di intensità a $q < 0.6 \text{ nm}^{-1}$ indica la tendenza delle nanoparticelle a formare aggregati di dimensioni maggiori di $2\pi/q_{\min} \approx 80 \text{ nm}$ (con $q_{\min} = 0.08 \text{ nm}^{-1}$ - valore minimo del vettore di scattering misurabile con la nostra strumentazione), ciò è dovuto probabilmente a interazioni attrattive tra ligandi di 2-naftalentiolo.

Trascurando i dati sperimentali a $q < 0.6 \text{ nm}^{-1}$ l'intensità di scattering nella regione $0.6 \leq q \leq 4 \text{ nm}^{-1}$ è stata interpretata con un modello di sfere polidisperse di densità di scattering uniforme e raggio R che interagiscono come sfere rigide, utilizzando l'opportuno potenziale nell'approssimazione di Percus-Yevick, assumendo che l'espressione analitica derivata per particelle monodisperse²¹ può essere usata anche per bassi gradi di polidispersione.²²

L'espressione teorica usata per un tale sistema è data dalla seguente equazione (1):

$$I(q) = K \langle |F(q)|^2 \rangle \left[1 + \frac{\langle |F(q)|^2 \rangle^2}{\langle |F(q)|^2 \rangle} (S(q) - 1) \right] + I_{back} \quad (1)$$

dove K è una costante che colloca i profili di intensità calcolata sulla stessa scala dei valori di intensità sperimentali (in unità arbitrarie), $F(q)$ è l'ampiezza di scattering di una sfera isolata di raggio R data dall'equazione (2), i simboli $\langle \dots \rangle$ indicano una media pesata della distribuzione di raggi sferici, $S(q)$ è il fattore di struttura delle particelle, e I_{back} è l'intensità del background, considerata come una costante.

$$F(q) = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{3(\sin(qR) - qR \cos(qR))}{qR^3} \quad (2)$$

La polidispersità dei raggi sferici è stata definita utilizzando la funzione di distribuzione Schultz-Zimm $h(R)$, data dall'equazione (3):²³

$$h(R) = \left(\frac{Z+1}{\bar{R}} \right)^{Z+1} \frac{R^Z}{\Gamma(Z+1)} \exp\left(-\frac{Z+1}{\bar{R}} R \right) \quad (3)$$

dove \bar{R} è la media della distribuzione e Z è un parametro grandezza. Γ è la funzione Gamma. La relativa deviazione standard è data da $\sigma = \bar{R}/(Z+1)^{1/2}$.

Più precisamente scrivendo nella forma esplicita $\langle |F(q)|^2 \rangle$ e $\langle F(q) \rangle$ otteniamo:

$$\langle |F(q)|^2 \rangle = \int_0^\infty |F(q)|^2 h(R) dR \quad (4)$$

$$\langle F(q) \rangle = \int_0^\infty F(q) h(R) dR \quad (5)$$

che possono essere risolte analiticamente come indicato nel riferimento 38.

Il fattore di struttura usato per analizzare i dati SAXS tiene conto delle repulsioni di sfere rigide (HS) tra la NT-AuNp nell'approssimazione di Percus-Yevick. Di conseguenza, il potenziale di interazione è 0 per coppie di sfere poste a distanza $d \geq 2R_{\text{HS}}$ con $2R_{\text{HS}}$ l'effettivo diametro delle particelle, e infinito per $d < 2R_{\text{HS}}$. Viene utilizzata per semplicità l'assunzione che $2R_{\text{HS}}$ coincide con il diametro medio $2\bar{R}$ della distribuzione di Shultz-Zimm.²² L'equazione analitica per $S(q)$ è data:²¹

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\phi \frac{G(2qR_{\text{HS}}, \phi)}{2qR_{\text{HS}}}} \quad (6)$$

dove ϕ è l'effettiva frazione di volume occupata dalle nanoparticelle negli aggregati, e $G(y, \phi)$ (con $y = 2qR_{\text{HS}}$) è una funzione data da:

$$G(y, \phi) = \frac{(1+2\phi)^2}{(1-\phi)^4 y^2} (\sin y - y \cos y) - \frac{6\phi(1+\phi/2)^2}{(1-\phi)^4 y^3} [2y \sin y + (2-y^2) \cos y - 2] + \frac{\phi(1+2\phi)^2}{2(1-\phi)^4 y^5} \{-y^4 \cos y + 4[(3y^2 - 6) \cos y + (y^3 - 6y) \sin y + 6]\} \quad (7)$$

Sostituendo le equazioni (2)-(7) nell'equazione (1), otteniamo un'espressione per l'intensità di scattering che è funzione di tre parametri strutturali \bar{R} , ϕ e Z . In figura 4.4 (linea continua) viene riportato il fit dei dati sperimentali con l'equazione risultante. Si ottiene un valore di $\bar{R} = 1.5$ nm per il raggio medio delle nanoparticelle, una deviazione standard $\sigma = \bar{R}/(Z-1)^{1/2} = 0.4$ nm e $\phi = 0.38 \pm 0.2$.

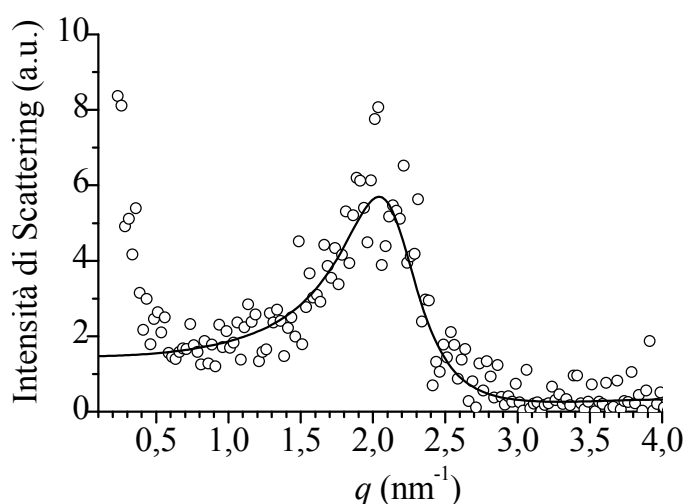


Figura 4.4: Profilo SAXS desmeared di una soluzione allo 0.5 mg/ml di nanoparticelle di Au passivate con unità di 2-naftalentiolo in toluene (O). La linea continua indica il fit ai dati considerando un modello strutturale di sfere polidisperse di raggio 1.5 ± 0.4 nm che interagiscono attraverso un potenziale a sfere rigide nell'approssimazione di Percus Yevick, con formazione di aggregati, ad una distanza di interazione secondo sfere rigide di 3 nm e con una frazione in volume di 0.38.

Sulla base di questi risultati ed altri dati sperimentali è stata effettuata una valutazione della densità di ricoprimento superficiale delle nanoparticelle di Au con 2-naftalentiolo assumendo che il *core* delle nanoparticelle sia costituito da atomi di Au di raggio 1.5

nm impacchettati in un reticolo cubico a facce centrate con il parametro reticolare coincidente con quello dei cristalli di Au in massa.²⁴

Dal valore standard dell'asse a della cella elementare cubica di Au pari ad $a = 4.0786$ Å, è stato valutato il raggio atomico $r = a(2)^{0.5}/4 = 1.44$ Å.

Il numero di atomi di Au in ogni nanoparticella N_{Au} è dato dal rapporto tra il volume del core e il volume atomico, il tutto moltiplicato per il fattore di impacchettamento 0.74 del reticolo cubico a facce centrate; si ottiene: $N_{Au} = 0.74(1.5/0.144)^3 \approx 836$. Sulla base delle misure termogravimetriche, riportate in appendice A9, delle NT-AuNPs, assumiamo che la perdita di peso del 17 % è dovuto alla perdita di NT, e che il restante 83% corrisponde all'Au. Questo ci consente di valutare che ogni NT-AuNp include ≈ 836 atomi di Au e ≈ 212 unità di NT. Quindi, la densità di ricoprimento superficiale delle NT-AuNPs corrisponde a ≈ 7.5 NT/nm² ($= 212/S$ con S l'area superficiale di una sfera con raggio 1.5 nm).

4.5 Analisi calorimetrica a scansione differenziale del copolimero a blocchi PS-*b*-PMMA

Le temperature di transizione vetrosa dei materiali polimerici utilizzati come strato attivo nei dispositivi di memoria devono essere almeno superiori a 80°C al fine di evitare una diminuzione della rigidità del film durante il periodo di utilizzo del dispositivo che potrebbe comportare la penetrazione degli elettrodi sulla superficie del film. Tale processo provocherebbe il contatto tra elettrodi superiori ed inferiori che porterebbe ad un corto circuito.

Le temperature di transizione vetrosa del copolimero a blocchi studiato in questo lavoro sono state determinate mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC). (metodologia riportata in appendice A1). Le scansioni sono state effettuate in atmosfera di azoto alla velocità 10°C/min.

Nella figura 4.5 viene riportato il termogramma DSC relativo al campione PS-*b*-PMMA registrato alla velocità di 10°C/min. In tale figura è possibile osservare due distinte transizioni vetrose: quella relativa al blocco stirenico a 107.2 °C, e quella relativa al blocco di polimetilmetacrilato alla temperatura di 132.2 °C.

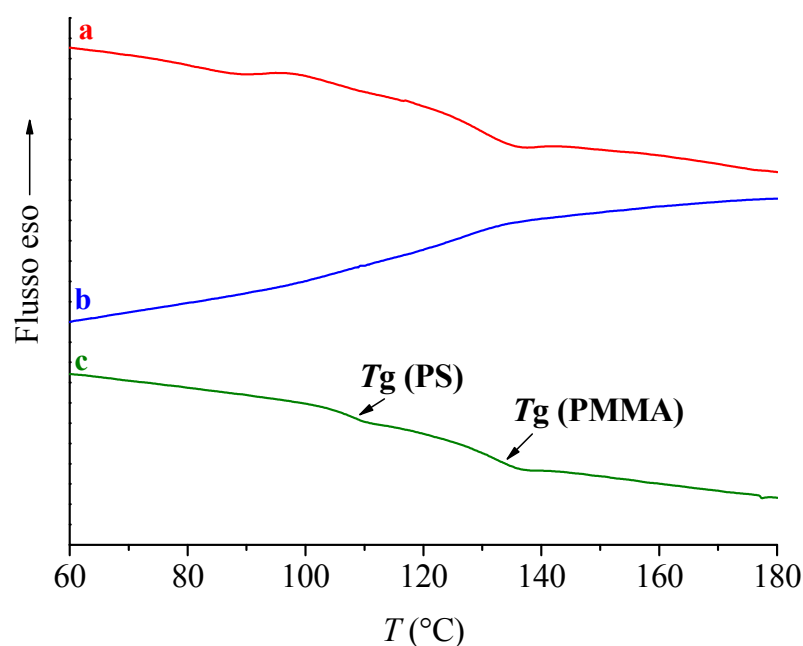


Figura 4.5: Termogrammi DSC del campione PS-*b*-PMMA registrati alla velocità di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (a) I riscaldamento, (b) raffreddamento, (c) II riscaldamento.

4.6 Analisi morfologica

Il copolimero a blocchi studiato in questo lavoro presenta un valore della frazione in volume di polistirene pari a 0.28. Come descritto nel Capitolo I, questo valore della frazione in volume permette di ottenere, in seguito al processo di separazione di fase, una morfologia caratterizzata da cilindri di polistirene impacchettati in una matrice di polimetilmetacrilato.

La matrice polimerica nanostrutturata ideale, da impiegare come *host* per l'inclusione selettiva di nanoparticelle d'oro funzionalizzate deve essere caratterizzata da cilindri di PS con il loro asse allineato perpendicolarmente alla superficie del film.

La sola separazione di fase non garantisce ordine a lungo raggio e corretta orientazione dei nanodomini. Questo risultato può essere ottenuto utilizzando una delle metodologie descritte nel paragrafo 1.3 del Capitolo I.

In questa sezione della tesi viene descritto lo studio morfologico che è stato condotto su film sottili del copolimero a blocchi, sulle nanoparticelle e sul nanocomposito, mediante microscopia a trasmissione elettronica (TEM).

Questo studio ha permesso di ottimizzare tutti i parametri (spessore del film, corretta orientazione dei nanodomini, concentrazione delle nanoparticelle, etc.) utili alla realizzazione del nanocomposito a base di copolimero a blocchi e nanoparticelle funzionalizzate, impiegato come strato attivo nel dispositivo di memoria che è stato realizzato.

4.6.1 Analisi morfologica dei film di PS-*b*-PMMA

L'analisi TEM è stata condotta su film sottili (spessore di ≈ 65 nm) del campione PS-*b*-PMMA realizzati mediante *spin-coating*, ad una velocità di 4000 RPM per 30 secondi, su substrati di vetro partendo da soluzioni al 2 wt% di PS-*b*-PMMA in toluene.

Le *grid* per l'analisi TEM sono state preparate con una procedura simile a quella descritta nel paragrafo 2.8.1. Il film depositato sulla *grid* è stato poi sottoposto ad un processo di *staining* per 7 minuti con una soluzione di tetrossido di rutenio (RuO_4) per marcare i domini di PS. Infatti il RuO_4 è un reattivo specifico dei doppi legami aromatici e, quindi, marca i blocchi di PS e i corrispondenti microdomini in cui i blocchi di PS sono segregati appariranno scuri all'analisi TEM. In assenza di *staining* non è possibile distinguere i due blocchi.

L'immagine *bright-field* del film del campione PS-*b*-PMMA trattato con RuO_4 è riportata nella figura 4.6. Si osserva la presenza di microdomini cilindrici di PS (regione scura) nella matrice di PMMA.

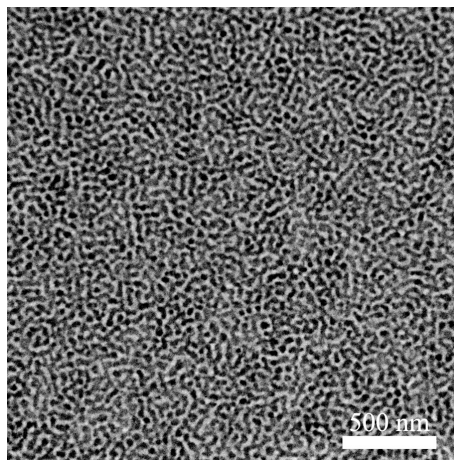


Figura 4.6: Immagine TEM di un film del campione PS-*b*-PMMA preparato da una soluzione al 2 wt% di copolimero in toluene dello spessore di 65 nm. Le regioni scure rappresentano i cilindri di PS immersi disordinatamente nella matrice di PMMA (regione chiara).

Dalla figura 4.6 si evince che di per sé, l'incompatibilità tra i blocchi di PS e PMMA non assicura la formazione di nanostrutture ordinate con ordine a lungo raggio nell'orientamento dei microdomini. Infatti i cilindri di PS formati per separazione di fase sono orientati con gli assi essenzialmente paralleli al piano del film ma lungo direzioni casuali.

Al fine di ottenere nanocompositi da utilizzare come strato attivo nel dispositivo elettronico progettato è necessario ottenere una nanostruttura ordinata con i cilindri di

PS orientati con gli assi normali alla superficie del film e impacchettati in un reticolo esagonale con ordine a lungo raggio.

Per indurre orientamento dei cilindri di PS perpendicolarmente alla superficie del film è stato utilizzato il metodo dell'*annealing* per esposizione ai vapori di solvente.²⁵

La scelta del solvente da utilizzare per il trattamento di *annealing* in vapore è stata fatta sulla base dei parametri di interazione del solvente con il polistirene e il polimetilmetacrilato, che danno indicazione dell'affinità del solvente rispetto al polimero.

I parametri di interazione possono essere calcolati dai parametri di solubilità δ mediante la seguente formula (1):²⁶

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s (\delta_p - \delta_s)^2}{RT} \quad (1)$$

con χ il parametro di interazione polimero-solvente, 0.34 il contributo entropico di natura non combinatoria all'energia libera di mescolamento che viene assunta costante, V_s il volume molare del solvente, R la costante dei gas, T la temperatura e δ il parametro di solubilità, i pedici S e P indicano rispettivamente "solvente" e "polimero".

I solventi utilizzati in questo lavoro nel trattamento dei film di PS-*b*-PMMA per indurre un corretto orientamento dei nanodomini e creare un ordine che si estenda a dimensioni sufficientemente grandi sono i seguenti: diclorometano, 1,2-dicloroetano, acetone, n-esano, etanolo, isopropanolo e metiletilchetone. Nella tabella 4.2 sono riportati di parametri di interazione dei solventi considerati.

Tabella 4.2: parametri di interazione polimero-solvente χ

Solvente	$\chi_{p-s}(\text{PS})$	$\chi_{p-s}(\text{PMMA})$
diclorometano	0.41	0.49
1,2-dicloroetano	0.37	0.64
acetone	0.37	0.60
<i>n</i> -esano	1.06	3.54
etanolo	1.70	0.63
isopropanolo	0.94	0.34
metiletilchetone	0.36	0.76

Dunque, i film di PS-*b*-PMMA sono stati esposti ai vapori di questi solventi e osservati al microscopio elettronico a trasmissione.

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti con i film esposti a diclorometano, 1,2-dicloroetano e il metiletilchetone.

Nella figura 4.6 è riportata l'immagini TEM di un film del campione PS-*b*-PMMA preparato da una soluzione al 2 wt% del copolimero in toluene ed esposto per 20 minuti ai vapori di metiletilchetone e sottoposto a *staining* con RuO₄. Dall'immagine si evince che il processo di *annealing* con metiletilchetone non produce una corretta orientazione dei microdomini di PS nella matrice di PMMA, i cilindri di PS sono quasi tutti disposti parallelamente sulla superficie del film.

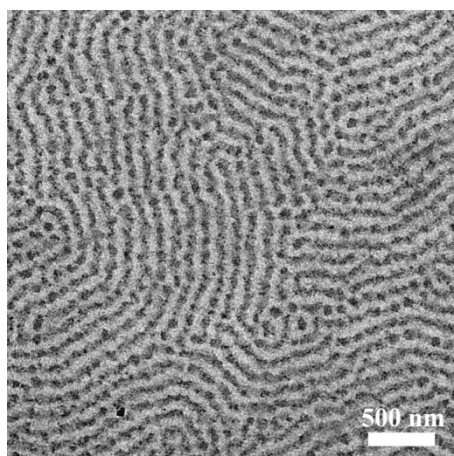


Figura 4.6: Immagine TEM di un film del campione PS-*b*-PMMA-II preparato da una soluzione al 2 wt% del copolimero in toluene ed esposto per 20 minuti ai vapori di metiletilchetone e poi trattati con RuO₄. Le regioni scure rappresentano i cilindri di PS immersi nella matrice di PMMA (regione chiara).

Nella figura 4.7 è riportata l'immagini TEM di un film del campione PS-*b*-PMMA preparato da una soluzione al 2 wt% del copolimero in toluene ed esposto per 20 minuti ai vapori di 1,2-dicloroetano e sottoposto a *staining* con RuO₄. Dall'immagine si evince che il processo di *annealing* con tale solvente non produce completa orientazione dei microdomini di PS nella matrice di PMMA, anche in questo caso i cilindri di PS sono in gran parte disposti parallelamente sulla superficie del film.

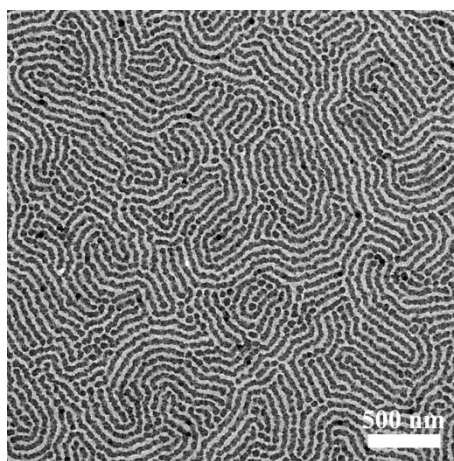


Figura 4.7: Immagine TEM di un film del campione PS-*b*-PMMA-II preparato da una soluzione al 2% wt del copolimero in toluene ed esposto per 20 minuti ai vapori di 1,2-dicloroetano e trattati con RuO₄. Le regioni scure rappresentano i cilindri di PS immersi nella matrice di PMMA (regione chiara).

Nella figura 4.8 vengono riportate le immagini TEM di un film del campione PS-*b*-PMMA preparato da una soluzione al 2 wt% del copolimero in toluene ed esposto per tempi diversi ai vapori di diclorometano e sottoposto a *staining* con RuO₄.

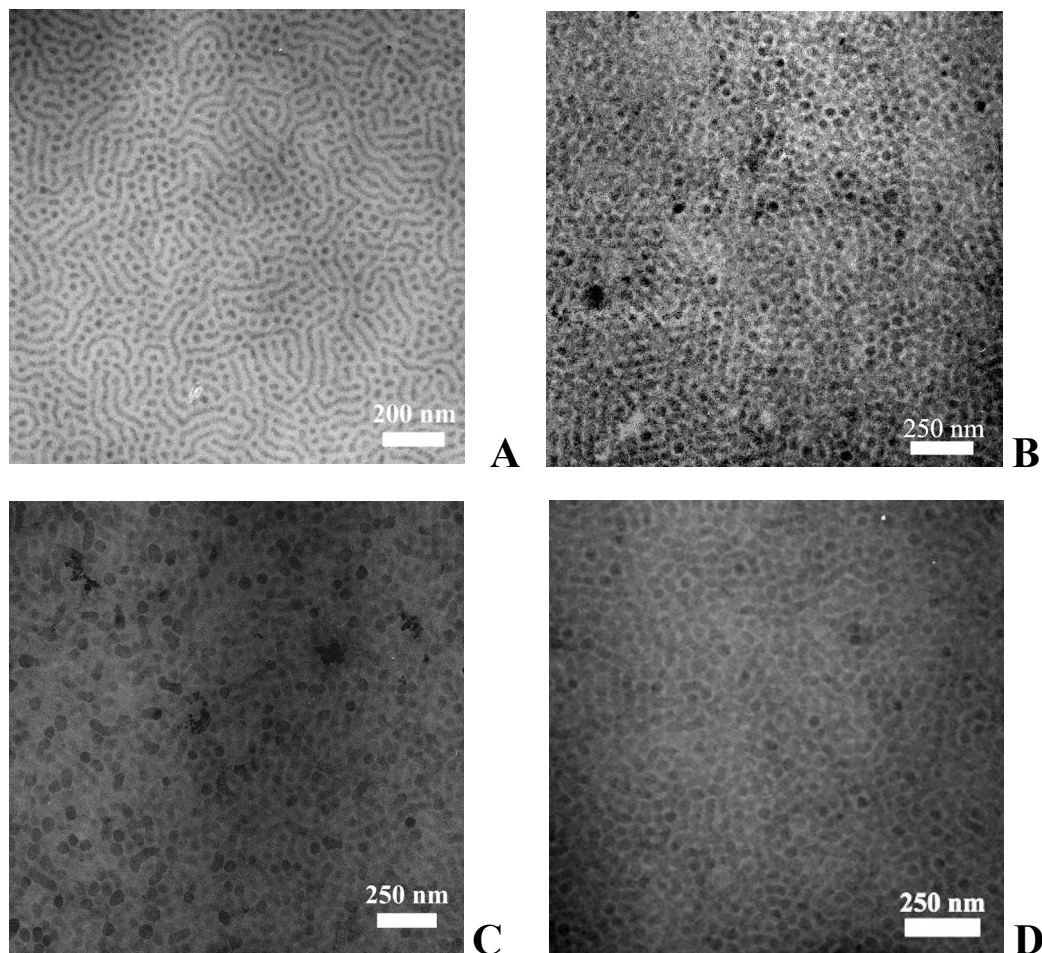


Figura 4.8: Immagini TEM di un film del campione PS-*b*-PMMA preparato da una soluzione al 2% wt del copolimero in toluene ed esposto ai vapori di diclorometano per 10 minuti (A), 20 minuti (B), , 1 h (C), e 4 h (D). Tutti i film sono stati trattati con RuO₄, quindi le regioni scure rappresentano i cilindri di PS immersi nella matrice di PMMA (regione chiara).

Si osserva che l'esposizione ai vapori di diclorometano produce una trasformazione della microstrutture con trasformazione di gran parte dei cilindri di PS da una orientazione parallela ad una orientazione perpendicolare alla superficie del film.

Per il diclorometano $V_s = 63.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $\delta_s = 20.3 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{0.5}$ mentre per il PS e il PMMA possono essere assunti valori di δ_p , rispettivamente di, $18.6 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{0.5}$ e $22.69 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{0.5}$.^{26,27} Quindi, a temperatura ambiente il parametro di interazione con il

diclorometano χ è 0.49 per il PMMA e 0.41 per il PS (dalla formula (1)). Questo indica che il diclorometano è un solvente theta per il PMMA ed è un buon solvente per il PS.

In particolare il miglior risultato con l'ottenimento di un discreto grado di ordine nel parallelismo dei cilindri nell'orientazione perpendicolare alla superficie del film e nell'impacchettamento esagonale si ottiene per tempi di esposizione di 20 minuti.

Nella figura 4.9 viene mostrato uno schema del processo che porta da una microstruttura con cilindri orientati parallelamente alla superficie del film (figura 4.9 a,c) ad una microstruttura con cilindri orientati perpendicolarmente alla superficie del film (figura 4.9 b,d), dopo esposizione ai vapori di diclorometano.

Dalle immagini TEM di tutti i film analizzati si ricava che la distanza media tra i cilindri di PS è di circa 60-65 nm, mentre il diametro medio di ognuno di esso risulta essere di ≈ 30 -35 nm, in accordo con le misure SAXS effettuate.

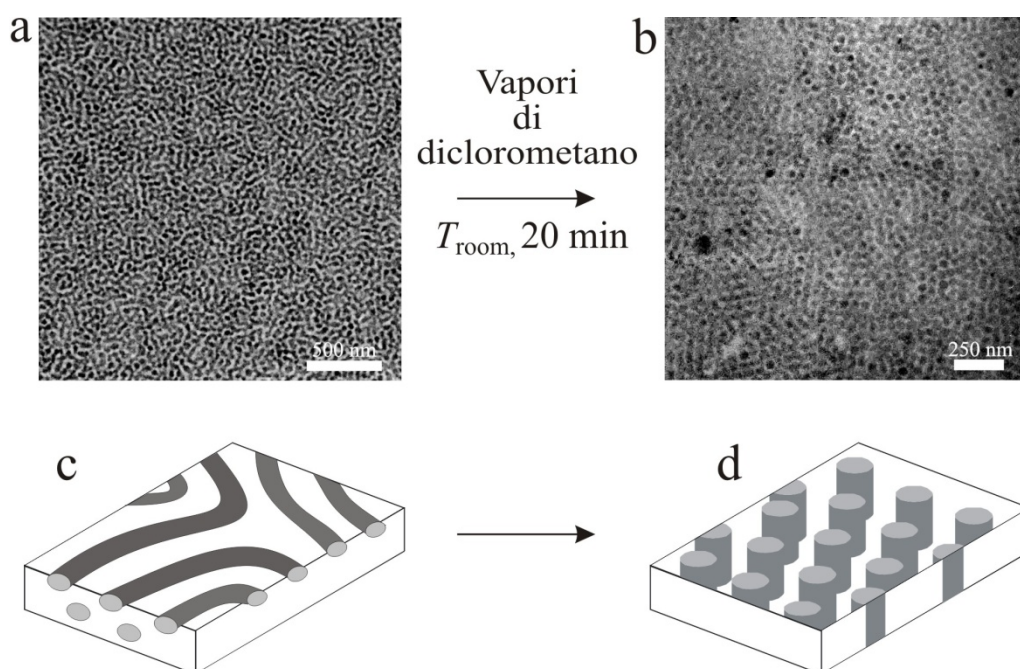


Figura 4.9: Immagini TEM (a e b) di un film di 65 nm preparato da una soluzione al 2 wt% di PS-*b*-PMMA in toluene (a) ed di un film preparato come in (a) e successivamente esposto ai vapori di diclorometano per 20 min (b). Le regioni scure rappresentano i cilindri di PS marcati con RuO₄ immersi nella matrice di PMMA (regione chiara). c-d, Modelli schematici delle microstrutture del PS-*b*-PMMA ottenuti in (a) e (b), rispettivamente. In (a) i cilindri di PS sono orientati parallelamente alla superficie del film (c). Dopo esposizione ai vapori di diclorometano (b), i cilindri sono orientati perpendicolarmente alla superficie del film (d).

4.6.2 Analisi TEM delle nanoparticelle (NT-AuNPs)

Come descritto in appendice A8, sono state sintetizzate nanoparticelle di Au passivate in superficie con unità di 2-naftalentiolo con il metodo di Brust *et al.*^{19,20} La presenza di unità di 2-naftalentiolo sulla superficie delle nanoparticelle di Au favorisce l'affinità delle nanoparticelle con i domini di PS del copolimero a blocchi, e questo permette di preparare un nanocomposito in cui le nanoparticelle di Au sono incluse selettivamente solo nei cilindri di PS.

I campioni di NT-AuNPs per l'analisi TEM sono stati preparati immergendo per alcuni secondi le grid di rame con supporto in Formvar (300 mesh) in una sospensione di 0.5 mg/ml di NT-AuNPs in toluene.

Nella Fig. 4.8a è riportata una immagine TEM delle nanoparticelle. Da questa immagine è stato possibile determinare un diametro medio di 2.9 ± 0.8 nm (figura 4.10 a) in accordo con le dimensioni del *core* di Au stabilite mediante diffrazione dei raggi X al basso angolo. Nella figura 4.10 b è riportata la distribuzione delle dimensioni del diametro delle nanoparticelle ottenuta misurando il diametro di almeno 100 NT-AuNPs dall'immagine TEM (figura 4.10 a) e la curva di distribuzione di Shultz-Zimm usando il valore di 3 nm per il diametro medio delle nanoparticelle e deviazione standard di 0.8 nm, ottenuta dall'analisi SAXS delle sospensioni di nanoparticelle in toluene.

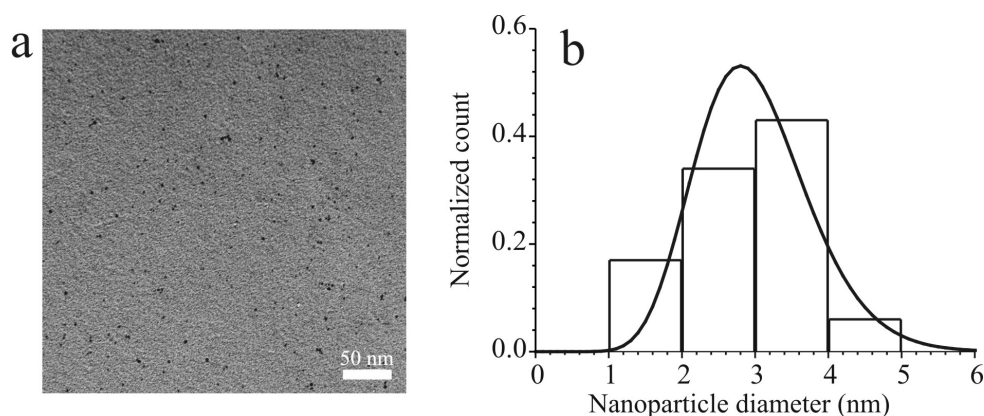


Figure 4.10: Immagine TEM delle nanoparticelle di Au passivate con unità di NT ottenuta per immersione di grid di rame standard Formvar (300 mesh) in una sospensione di 0.5 mg/ml NT-AuNPs in toluene per alcuni secondi (a). Distribuzione della dimensione del diametro delle nanoparticelle ottenuta misurando il diametro di almeno 100 NT-AuNPs dall'immagine TEM e curva di distribuzione di Shultz-Zimm usando il valore di 3 nm per il diametro medio delle nanoparticelle e deviazione standard di 0.8 nm, ottenuta dall'analisi SAXS di soluzioni di nanoparticelle in toluene.

4.7 Preparazione e caratterizzazione del nanocomposito a base di PS-*b*-PMMA e NT-AuNPs

Film del nanocomposito ibrido costituito da nanoparticelle NT-AuNPs disperse nel copolimero a blocchi PS-*b*-PMMA sono stati preparati a partire da soluzioni al 2 wt% di PS-*b*-PMMA e 0.1 wt% di NT-AuNPs in toluene. I film ottenuti per *spin-coating* sono stati successivamente esposti a temperatura ambiente ai vapori di diclorometano per 20 minuti, per indurre i cilindri di PS ad orientarsi perpendicolarmente alla superficie del film.

Le immagini TEM dei film così ottenuti sono state registrate senza sottoporre i campioni allo *staining* con RuO₄. Nella figura 4.11 viene riportata l'immagine TEM di un film del nanocomposito che ha subito il trattamento di *annealing* con diclorometano per 20 minuti. Dall'immagine è evidente un alto contrasto tra i cilindri di PS scuri e le matrici chiare di PMMA con i cilindri orientati perpendicolarmente alla superficie del film. Il fatto che i cilindri di PS appaiono scuri è la chiara indicazione che le nanoparticelle di oro sono state incluse selettivamente nei cilindri di PS.

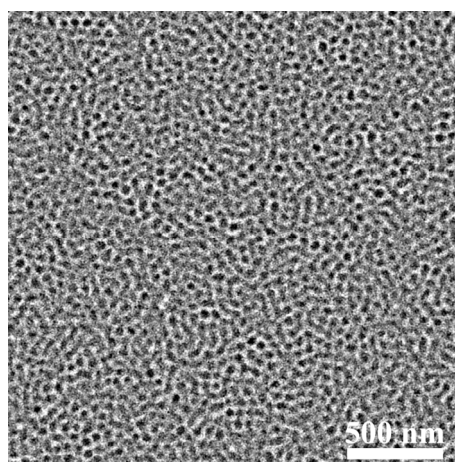


Figura 4.11: Immagini TEM di un film di nanocomposito ibrido costituito da PS-*b*-PMMA e NT-AuNPs dopo esposizione a temperatura ambiente ai vapori di diclorometano per 20 minuti. I cilindri di PS (regione scura per la presenza di nanoparticelle di Au) sono disposti perpendicolarmente alla superficie del film.

Nella figura 4.12 viene riportato uno schema del nanocomposito ottenuto con le nanoparticelle di Au incluse selettivamente solo nei cilindri di PS. L'inclusione selettiva delle nanoparticelle all'interno dei domini di polistirene è dovuta alla passivazione

superficiale delle nanoparticelle con 2-naftalentiolo che garantisce una maggiore affinità chimica con il blocco di polistirene.

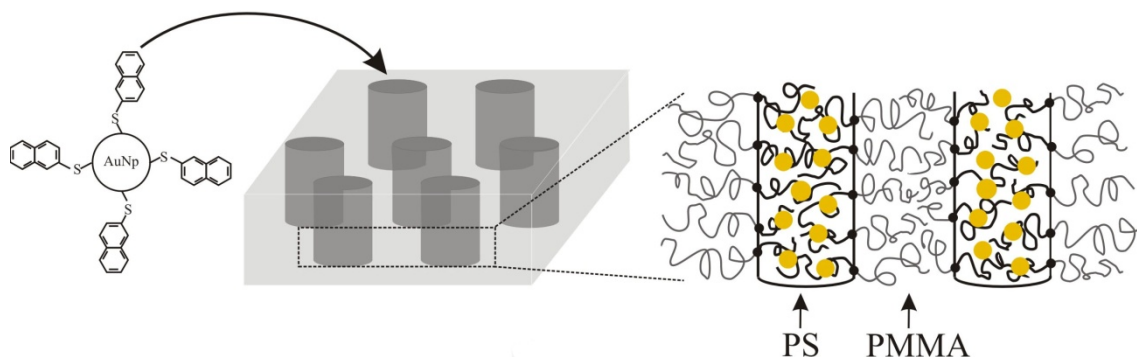


Figura 4.12: Schema di inclusione selettiva delle nanoparticelle di Au passivate con unità di 2-naftalentiolo nei cilindri di PS orientati perpendicolarmente alla superficie del film.

La disposizione ordinata dei cilindri impacchettati in un reticolo esagonale e l'inclusione selettiva delle nanoparticelle si traduce in una distribuzione ordinata delle nanoparticelle nella matrice polimerica.

L'obiettivo di realizzare nanocompositi in cui la disposizione di nanoparticelle attive (molecole *guest*) è guidata dalla strutturazione della matrice (*structure-guiding host nanocomposites*) è stato quindi raggiunto.

Film dei nanocompositi così ottenuti sono stati depositati tra elettrodi di oro per la costruzione di un dispositivo con funzione di memoria in cui il film polimero funge da strato attivo dove il trasferimento di carica tra le nanoparticelle di oro e le molecole di naftalentiolo genera un effetto memoria. La funzione di memoria del dispositivo per leggere, scrivere e cancellare informazioni è stata dimostrata attraverso misure corrente-voltaggio.

4.8 Realizzazione del dispositivo di memoria

La capacità del nanocomposito, descritto nel paragrafo precedente, di agire come strato attivo in un dispositivo di memoria è stata verificata costruendo un dispositivo avente una struttura molto semplice; costituita da un elettrodo inferiore, depositato su un substrato di vetro, da un film sottile di materiale polimerico contenente nanoparticelle, depositato per *spin-coating* e da un elettrodo superiore (figura 4.13).

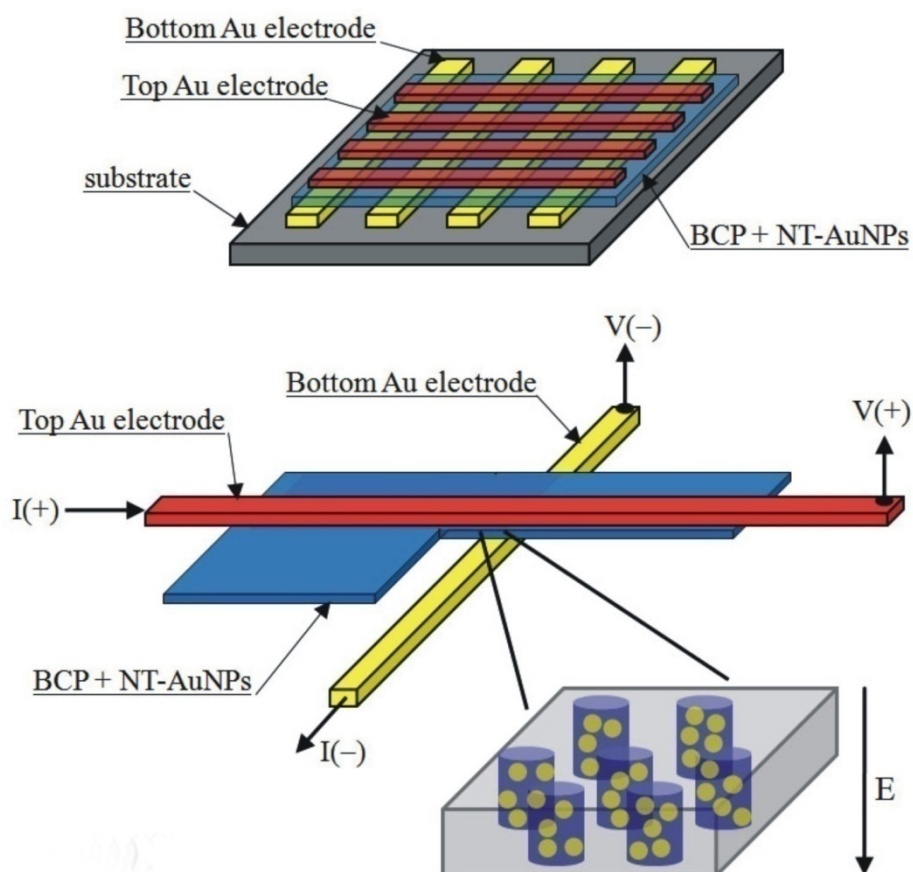


Figura 4.13: Schema del dispositivo di memoria con lo strato attivo del nanocomposito costituito da una matrice di PS-*b*-PMMA con cilindri orientati perpendicolarmente alla superficie del film, e contenenti le nanoparticelle di Au, disposto a sandwich tra elettrodi di Au incrociati.

Il dispositivo di memoria è stato fabbricato attraverso il seguente processo: un elettrodo di Au spesso 25 nm è stato depositato mediante evaporazione termica su un substrato di vetro e successiva deposizione in un sistema ad alto vuoto con una pressione di circa 1×10^{-5} Torr. Su questo strato è stato poi depositato il film polimerico contenente le nanoparticelle all'interno dei cilindri (spessore di 65 nm) mediante *spin-coating* a partire da una soluzione al 2 wt% di PS-*b*-PMMA e 0.1 wt% di NT-AuNPs in toluene,

essiccato a temperatura ambiente e successivamente esposto a temperature ambiente ai vapori di diclorometano per 20 minuti, per indurre i cilindri di PS ad orientarsi perpendicolarmente alla superficie del film (si veda lo schema amplificato della figura 4.13). Questa procedura assicura, come dimostrato nei paragrafi precedenti, che il film polimerico presenti una morfologia come quella mostrata nell'immagine TEM di figura 4.11. Infine, il dispositivo di memoria viene completato attraverso la deposizione (mediante evaporazione termica) dell'elettrodo superiore di Au spesso 25 nm orientato perpendicolarmente rispetto all'elettrodo inferiore.

Sono stati costruiti dispositivi con diversa larghezza degli elettrodi in modo da avere una superficie attiva di 0.04 mm^2 nel caso di elettrodi di larghezza pari a 0.2 mm o 1 mm^2 nel caso di elettrodi larghi 1 mm.

Supponendo che i cilindri sono impacchettati in un arrangiamento esagonale e distanziati $\approx 60 \text{ nm}$, nell'ipotesi che ogni cilindro corrisponda ad una cella capace di memorizzare un bit di informazione, il nostro dispositivo ha un potenziale di memorizzazione di informazioni pari a $2.8 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ (densità di bit), e tale valore può anche essere aumentato riducendo la distanza tra i cilindri (variando la composizione del copolimero a blocchi) in modo da avere un maggior numero di elementi per unità di superficie.

4.9 Caratterizzazione del dispositivo di memoria

• Caratteristiche elettriche

Le caratteristiche elettriche del dispositivo sono state verificate con esperimenti di misura corrente-voltaggio, ossia applicando una differenza di potenziale ai capi degli elettrodi per poter poi misurare la corrente che attraversa il dispositivo. Gli esperimenti sono stati condotti in atmosfera controllata con un apparato sperimentale costituito da un analizzatore di *device* elettronici Agilent B1500A e una Probe Station PM5 Karl Suss. In tutte le misure l'elettrodo inferiore è stato considerato come riferimento.

I risultati di queste misure sono mostrati in figura 4.14. Inizialmente, il dispositivo di memoria si trova in uno stato di alta conducibilità, con una conducibilità maggiore di $5 \times 10^{-3} \text{ S/m}$. All'aumentare della tensione, dopo un valore limite della tensione ($8 \times 10^6 \text{ V}^{-1} \text{ m}$) viene indotto uno stato di bassa conducibilità (minore di $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$). Lo stato a bassa conducibilità non è mantenuto dopo la rimozione della tensione, ma il dispositivo

torna ad uno stato di alta conducibilità (indipendentemente dalla polarità negativa o positiva della tensione applicata).

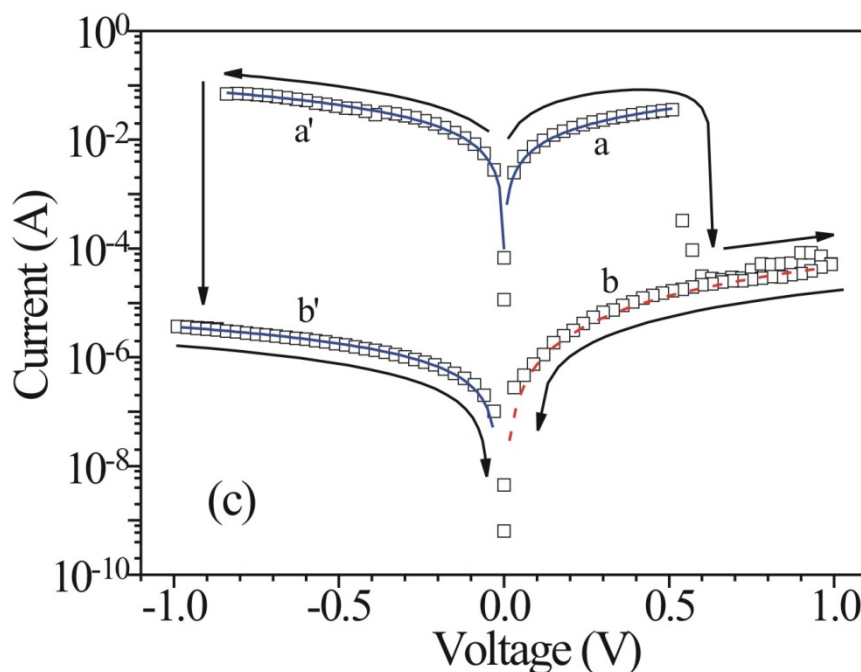


Figura 4.14: Diagramma corrente-tensione di un dispositivo di memoria di 1 mm² costituito da Au/PS-*b*-PMMA-NT-AuNPs/Au. I punti quadrati (□) sono i risultati sperimentali, le linee continue sono il fit dei dati sperimentali con una relazione lineare e la linea tratteggiata il fit dei dati sperimentali con una relazione quadratica. Le frecce indicano la direzione della tensione applicata.

Da uno studio dettagliato dei risultati ottenuti si evince che nello stato di alta conducibilità, sia con voltaggi positivi che negativi, si osserva una dipendenza lineare tra $\log(I)$ e $V^{1/2}$ (curve a, a' della figura 4.14); questo suggerisce che la corrente è controllata da un meccanismo di iniezione di carica dall' elettrodo di Au alle nanoparticelle.

Quando il dispositivo si trova in uno stato di bassa conducibilità si ha una relazione quasi quadratica tra I e V ($I \propto V^{1.8}$), per un voltaggio positivo, in accordo col modello *Space Charge Limited Current* (SCLC), che tiene conto degli effetti di polarizzazione.^{28,29} (curva b della figura 4.14); mentre quando si ha un voltaggio negativo vi è una dipendenza lineare tra $\log(I)$ e $V^{1/2}$ (curva b' della figura 4.14).

Tale comportamento asimmetrico può essere attribuito alla polarizzazione di NT-AuNPs dovuta al trasferimento di carica che viene indotto dal campo elettrico applicato.²⁹ Dopo tale trasferimento di carica le nanoparticelle si polarizzano lungo la direzione del campo elettrico applicato e quando il campo elettrico è applicato lungo

questa direzione di polarizzazione il valore della corrente misurata è più alto (curva b della figura 4.14) del valore che si raggiunge quando il campo è applicato contro questa polarizzazione (curva b' della figura 4.14).

Lo stesso comportamento asimmetrico corrente-tensione è stato descritto nel rif. 30 per un dispositivo di memoria realizzato con elettrodi di Al e con uno strato attivo costituito dall'omopolimero PS drogato con NT-AuNPs (10-45 wt%). Differentemente dai nostri risultati, questo sistema passa da uno stato a bassa conducibilità ad uno stato ad alta conducibilità quando viene applicata un'opportuna tensione. Questo switch è permanente e il dispositivo è utilizzato per operare come un Write-Once-Read-Many times (WORM) memory.²⁹

L'uso di elettrodi di Au invece di elettrodi di Al o l'utilizzo del copolimero a blocchi strutturalmente ordinato impiegato come strato attivo, invece che di un omopolimero, potrebbero essere i fattori responsabili del diverso comportamento che si ha nel nostro dispositivo. Per chiarire questo punto abbiamo realizzato un dispositivo con elettrodi di Al avente come strato attivo il nostro copolimero a blocchi. Il diagramma corrente-tensione del dispositivo realizzato con elettrodi di Al è riportato in figura 4.15 e mostra un comportamento in accordo con i dati di letteratura.³¹

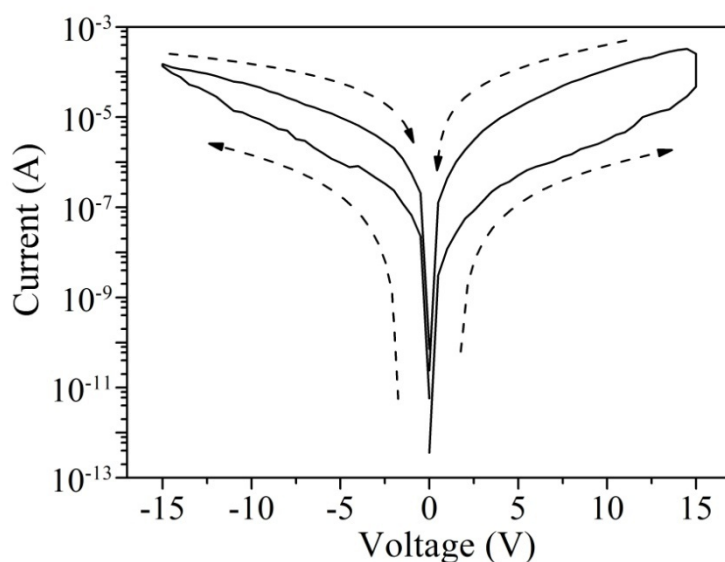


Figure 4.15: Diagramma corrente-tensione di un dispositivo di memoria di 1mm² costituito da Al/PS-*b*-PMMA-NT-AuNPs/Al. Le frecce indicano la direzione della tensione applicata.

Confrontati con i dispositivi con elettrodi di Au, i dispositivi con elettrodi di Al mostrano un basso rapporto di corrente tra i due stati, una tensione di switch più'

elevata tra lo stato iniziale di bassa conducibilità e lo stato finale di alta conducibilità, ed una bistabilità caratterizzata da una piccola isteresi tra i due stati (figura 4.15).

Questi risultati indicano che il comportamento corrente-tensione di questi dispositivi dipende dalla natura degli elettrodi e che il confinamento di nanoparticelle all'interno dei cilindri di PS separati dalla matrice di PMMA non influenza il meccanismo fisico responsabile della bistabilità.

Tutti questi risultati indicano che gli elettrodi di Au aumentano il livello di iniezione di carica all'interfaccia elettrodo/PS-*b*-PMMA, e favoriscono uno stato stabile ad alta conducibilità dovuto alla presenza di “cammini conduttivi” nel copolimero a blocchi dovuto al posizionamento delle nanoparticelle di Au nei cilindri di PS ben organizzati.

La presenza dei “cammini conduttivi” nel copolimero a blocchi sembra confermato dalla linearità del diagramma corrente-tensione nello stato ad alta conducibilità (figura 4.14), mentre lo switch allo stato a bassa conducibilità può essere dovuto ad un campo elettrico indotto dal trasferimento di carica tra le nanoparticelle di Au e le unità di naftalentiolo,^{30,31} producendo un accumulo di carica negativa o positiva all'interno dei cilindri di PS e un netto contributo negativo di conducibilità all'intero film.

A causa delle dimensioni degli elettrodi (10^7 cilindri di PS / 0.04mm^2) non è possibile dimostrare con i nostri risultati che le proprietà di switch sono dovute ai singoli domini cilindrici di PS.

Tutti i dati sembrano indicare che la conduzione nel sistema confinato è migliorata fortemente così che le conducibilità misurate sono bene più elevate di quelle valutate nel caso di sistemi caratterizzati da nanoparticelle non confinate.

Sono state registrate misure corrente-voltaggio anche su dispositivi realizzati con elettrodi in configurazione planare (figura 4.16) ottenuti depositando due elettrodi oro sul substrato di vetro e successivamente depositando il film del nanocomposito direttamente sugli elettrodi. In questo dispositivo la tensione è stata applicata perpendicolarmente all'asse dei cilindri, (figura 4.16) e non è stato registrato nessun fenomeno di switch ma solo un elevato valore di resistenza ($>> 100\text{ M}\Omega$). Questa è una chiara dimostrazione di un'anisotropia nelle proprietà di trasporto del nanocomposito. Solamente quando il campo elettrico è parallelo all'asse dei cilindri di PS, come nel primo dispositivo con elettrodi in configurazione incrociata (figura 4.13), la conducibilità è elevata.

Questo indica che i cammini conduttivi sono perpendicolari alla superficie del film e che il meccanismo di trasferimento di carica avviene all'interno dei domini cilindrici di PS del copolimero a blocchi.

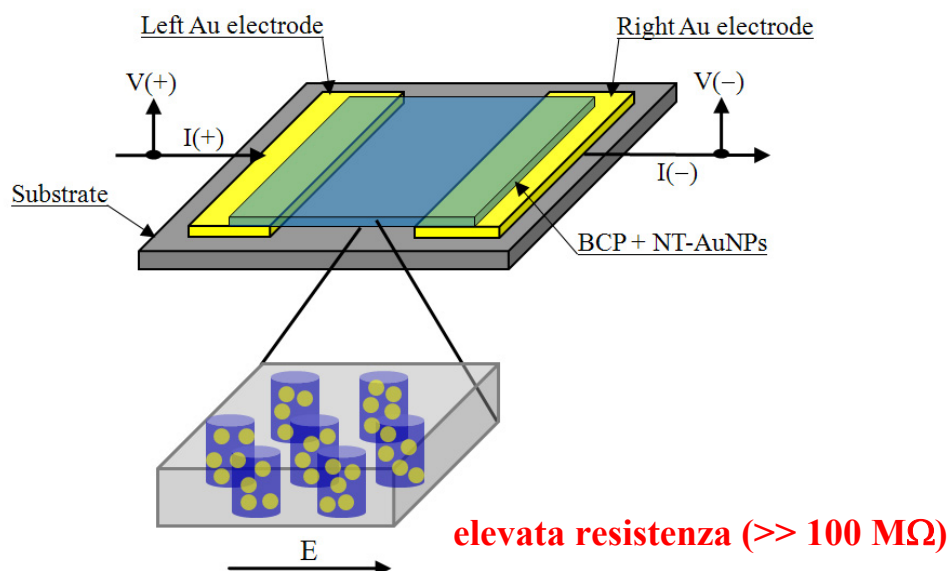


Figura 4.16: Schema del dispositivo di memoria con lo strato attivo del nanocomposito costituito da una matrice di PS-*b*-PMMA con cilindri orientati perpendicolarmente alla superficie del film e contenenti le nanoparticelle di Au. Gli elettrodi sono caratterizzati da una configurazione planare.

Abbiamo osservato l'esistenza di una soglia limite nella concentrazione delle NT-AuNPs affinché si possa osservare la bistabilità. Infatti, per una più bassa concentrazione di NT-AuNPs appare un effetto WORM con uno switch permanente ad uno stato a bassa conducibilità. Questo suggerisce che solo al di sopra di una certa concentrazione si ha un alto grado di confinamento delle NT-AuNPs nei cilindri di PS che favorisce la percolazione tra le nanoparticelle.

• Esperimenti ad impulso

Il comportamento bistabile del dispositivo di memoria realizzato è stato confermato con esperimenti ad impulsi.

Esperimenti ad impulso sono stati eseguiti applicando una tensione ad impulsi (figura 4.17 a) al dispositivo di memoria attraverso un generatore di impulsi (81110A Agilent) e leggendo la corrente che attraversa il dispositivo a tensione fissata con un analizzatore di dispositivi semiconduttori Agilent B1500A.

Come mostrato in figura 4.17 c, la corrente del dispositivo di memoria cambia da 1.5 mA quando l'impulso è OFF a $0.1 \mu\text{A}$ quando l'impulso è ON. Questa osservazione conferma pienamente i dati del diagramma corrente-tensione di figura 4.14.

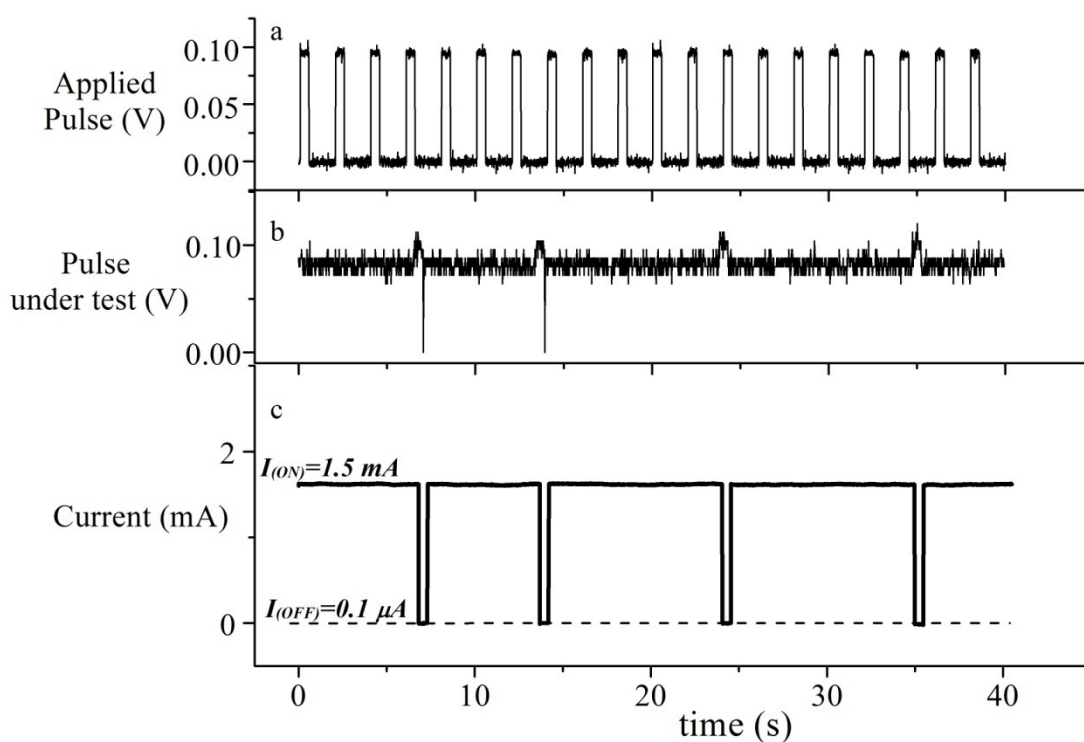


Figure 4.17: Risposta all'onda ad impulso di un dispositivo di memoria di 1mm^2 costituito da Au/BCP NT-AuNPs/Au a) Forma d'onda applicata al campione con ampiezza di 0.1V e ampiezza di impulso di 0.5s. b) impulso registrato attraverso il dispositivo; c) Corrente registrata attraverso il dispositivo.

Conclusioni Capitolo IV

In questo capitolo è stato descritto un nuovo approccio per fabbricare un dispositivo per l'immagazzinamento di dati utilizzato un copolimero a blocchi come matrice nanostrutturata per ospitare nanoparticelle attive. A questo scopo è stato utilizzato un copolimero diblocco amorfo poli(stirene)-b-poli(metilmetacrilato) (PS-*b*-PMMA) con una frazione in volume del blocco PS tale da assicurare la segregazione di fase tra PS e PMMA in modo da produrre la formazione di cilindri di PS in una matrice di PMMA. I cilindri di PS sono stati utilizzati come *hosts* per sequestrare nanoparticelle di oro la cui superficie è stata passivata con molecole di 2-naftalentiolo per rendere le nanoparticelle più affini ai domini di PS.

Film sottili di questo copolimero, dello spessore di 65 nm, sono stati ottenuti mediante *spin-coating* da soluzioni di toluene. I film sono stati analizzati mediante TEM dopo staining con RuO₄ che marca i domini di PS e consente di visualizzare la morfologia cilindrica. Le immagini TEM dimostrano la formazione di cilindri di PS del diametro di ≈ 30 nm orientati a caso, generalmente, con gli assi dei cilindri paralleli alla superficie del film, e una distanza tra i cilindri di circa 60 nm, in accordo con l'analisi SAXS.

Nanostrutture cilindriche ordinate con cilindri di PS tutti paralleli e con gli assi orientati perpendicolarmente alla superficie del film sono state ottenute per esposizione dei film ottenuti per *spin-coating* dello spessore di circa 65 nm a vapori di diclorometano. I cilindri di PS così ordinati e impacchettati in un reticolo esagonale sono stati utilizzati per sequestrare nanoparticelle di oro passivate con 2-naftalentiolo. Sono state quindi sintetizzate nanoparticelle di oro che portano legate sulla superficie molecole di naftalentiolo. Nanocompositi ordinati con nanoparticelle di oro incluse nei cilindri di PS orientati perpendicolarmente alla superficie del film e impacchettati in un reticolo esagonale sono stati ottenuti formando film sottili per *spin-coating* da soluzioni del copolimero e di nanoparticelle ed esponendo i film a vapori di diclorometano per ottenere orientamento perpendicolare dei cilindri. Le immagini TEM dei film non sottoposti a staining con RuO₄ conferma la formazione della nanostruttura cilindrica ordinata ad orientamento perpendicolare. I cilindri di PS appaiono scuri nelle immagini TEM, nonostante l'assenza di staining. Questo dimostra l'avvenuta inclusione selettiva delle nanoparticelle di oro nei domini cilindrici di PS.

I film dei nanocompositi così ottenuti sono stati depositati tra elettrodi di oro per la costruzione di dispositivi elettronici, in cui il film polimerico funge da strato attivo in cui il trasferimento di carica tra le nanoparticelle di oro e le molecole di naftalentiolo genera un effetto memoria. La funzione di memoria del dispositivo per leggere, scrivere e cancellare informazioni è stata dimostrata attraverso misure corrente-voltaggio, che mostrano la tipica isteresi per la presenza di due stati conduttivi, tipica di un effetto memoria.

E' stato dimostrato, che questo approccio consente di fabbricare dispositivi di memoria con alta densità di immagazzinamento dati. Inoltre, gli eccellenti risultati raggiunti in termini di prestazioni elettriche apre la strada verso la realizzazione di nuovi dispositivi organici contenenti differenti tipi di nanoparticelle funzionalizzate (ossidi, superconduttori, etc.), e la loro ricerca in termini di proprietà fondamentali. Ovviamente, il successo del nostro approccio anche in altri campi di microelettronica dipenderà criticamente dall'abilità di raggiungere il pieno controllo nella formazione di *nanopatterns* ordinati su larga area.

Riferimenti bibliografici Capitolo IV

1. P. Ball, *Nature* **2007**, 445, 362.
2. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
3. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, *Science* **2000**, 290, 2126.
4. M. Park, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, 276, 1401.
5. C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, S. Sun, *Science* **2000**, 290, 1131.
6. W. A. Lopes, H. M. Jaeger, *Nature* **2001**, 414, 735.
7. a) J. C. Scott, *Science* **2004**, 304, 62. b) K. S. Kwok, J. C. Ellenbogen, *Mater. Today* **2002**, 5, 28.
8. L. D. Bozano, B. W. Kean, M. Beinhoff, K. R. Carter, P. M. Rice, J. C. Scott, *Adv. Funct. Mat.* **2005**, 15, 1933.
9. a) J. Ouyang, C.-W. Chu, C. R. Szmanda, L. Ma, Y. Yang, *Nat. Mat.* **2004**, 3, 918; b) Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R. Jia-Hung Tseng, C.-W. Chu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1001.
- 10 a) K. Okamoto, Y. Araki, O. Ito, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 56. b) B. I. Ipe, K. G. Thomas, S. Barazzouk, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 18.
11. H. Peng, C. Ran, X. Yu, R. Zhang, Z. Liu, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 459.
12. P. Mansky, P. M. Chaikin, E. L. Thomas, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 1987.
13. M. R. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1331.
14. S. K. Varshney; R. Fayt; Ph. Teyssie; and J.P. Hautekeer *US Patent* 5,264,527 (**1993**).
15. Ph. Teyssie; Ph. Bayard; R. Jerome; S. K. Varshney, and J. S. Wang, 35th *IUPAC International Union of Pure & Applied Chemistry International Symposium on Macromolecules* **1994**, 67.
16. Ph. Teyssie; R. Fayt; J. P. Hautekeer; C. Jacobs; R. Jerome; L. Leemans and S. K. Varshney; *Makromolekular Chemie, Macromol. Symp.*, **1990**, 32, 61-73.
17. S. K. Varshney; J. P. Hautekeer; R. Fayt; R. Jerome, and Ph. Teyssie; *Macromolecules*, **1990**, 23, 2618-2622.
18. R. Jerome; R. Forte; S. K. Varshney; R. Fayt; and Ph. Teyssie; "The Anionic Polymerization of Alkylacrylates: A Challenge" in the *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization*: M. Fontanille and A. Guyot Ed., NATO ASI Series C 215, 101 (**1987**), *CA Vol. 108*, 12, 094992.

19. M. Brust; M. Walker; D. Bethell; D. J. Schiffrin; R. Whyman; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
20. M. J. Hostetler; J. E. Wingate; C. Zhong; J. E. Harris; R. W. Vachet; M. R. Clark; J. D. Londono; S. J. Green; J. J. Stokes; G. D. Wignall; G. L. Glish; M. D. Porter; N. D. Evans; R. W. Murray; *Langmuir* **1998**, *14*, 17.
21. N. W. Ashcroft & J. Lekner; Structure and resistivity of liquid metals *Phys. Rev.* **1966**, *145*, 83-90.
22. W. L. Griffith; R. Triolo & A. L. Compere; Analytical scattering function of a polydisperse Perkus-Yevick fluid with Shultz- (Γ -) distributed diameters *Phys. Rev. A* **1987**, *35*, 2200-2206.
23. Kotlachyk, M. & Chen, S.-H. Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2461-2469; see also Förster, S. & Burger C. Scattering functions of polymeric core-shell structures and excluded volume chains *Macromolecules* **1998**, *31*, 879-891.
24. Z. Kaszukur; Nanopowder diffraction analysis beyond the Bragg law applied to palladium. *J. Appl. Crystall.* **2000**, *33*, 87-94; Cervellino, A., Giannini, C. & Guagliardi, A. Determination of nanoparticle structure type, size and strain distribution from X-ray data for monoatomic f.c.c.-derived non-crystallographic nanoclusters *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1148-1158.
25. S. H. Kim; M. J. Misner; T. Xu; M. Kimura; T. P. Russell; Highly oriented and ordered arrays from block copolymers via solvent evaporation. *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 226-231 (2004); Y. Xuan; et al. Morphology Development of Ultrathin Symmetric Diblock Copolymer Film via Solvent Vapor Treatment *Macromolecules* **2004**, *37*, 7301-7307.
26. Polymer Handbook, 3rd ed. Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds. (John Wiley & Sons, New York, **1989**).
27. Properties of Polymers Van Krevelen, D. W., Ed. (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, U.K., and New York, **1976**).
28. D. M. Taylor, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2006**, *13*, 1063.
29. J. Ouyang, C.-W. Chu, D. Sieves, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 123507.
30. J. Ouyang; C.-W. Chu; D. Sieves; Y. Yang; *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 123507.
31. J. Ouyang; C.-W. Chu; C. R. Szmanda; L. Ma & Y. Yang; Programmable polymer thin film and non-volatile memory device. *Nat. Mat.* **2004**, *3*, 918-922; Y. Yang; J. Ouyang; L. Ma; R. Jia-Hung Tseng & C.-W. Chu; Electrical Switching and Bistability in Organic/Polymeric Thin Films and Memory Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1001-1014.

Considerazioni finali e prospettive

Nell'ambito di questa tesi di dottorato sono stati studiati copolimeri a blocchi semicristallini a base di polietilene (PE), polipropilene sindiotattico (sPP), poli(L-lattide) (PLLA) e poliossietilene (PEO) ed un copolimero a blocchi completamente amorfo (PS-*b*-PMMA).

In particolare gli studi morfologici condotti sui campioni semicristallini hanno evidenziato come sia possibile controllare il tipo di nanostruttura che si ottiene per separazione di fase attraverso il controllo della cristallizzazione in modo da indurre la formazione di nanostrutture ordinate a morfologia lamellare con ordine nell'orientamento dei nanodomini in cui sono segregati i due blocchi polimerici.

In particolare sono state ottenute nanostrutture ordinate mediante cristallizzazione epitassiale del blocco cristallino (PE o sPP) sulla superficie di cristalli di opportune sostanze organiche.

Questi materiali sono ideali per la progettazione di nanocompositi innovativi in cui nanoparticelle metalliche sono addizionate alle nanostrutture ordinate e la distribuzione delle molecole *guest* nella matrice polimerica è guidata dalla strutturazione della matrice (*structure-guiding host nanocomposites*). Le nanoparticelle metalliche possono essere incluse in microdomini specifici della nanostruttura. Questo è possibile se le nanoparticelle vengono opportunamente modificate per incrementare l'affinità chimica con i microdomini target della matrice nanostrutturata.

Film di copolimeri cristallini ottenuti da catalisi metallorganica (copolimeri a base di PE e sPP) sono stati sottoposti a *gold decoration*, ed è stato dimostrato che tramite questa tecnica molto semplice di evaporazione e condensazione di un metallo dolce (Au nel nostro caso), su un film di copolimero nanostrutturato, è possibile costruire domini granulari in cui granuli di metallo si depositano in maniera selettiva su uno dei due blocchi secondo le periodicità e orientazione di questi ultimi. Questo metodo consente di ottenere l'inclusione selettiva di nanoparticelle in microdomini specifici senza utilizzare metodi in cui la superficie delle nanoparticelle viene opportunamente modificata per aumentare l'affinità chimica con uno dei microdomini del copolimero.

In particolare mediante *gold decoration* è stato possibile ottenere in un singolo stadio nanocompositi ibridi in cui le nanoparticelle di oro sono disposte in modo ordinato, guidate dall'ordine preformato nella matrice polimerica, in strati amorfi paralleli alle lamelle cristalline.

L'ordine nella disposizione delle nanoparticelle in nanocompositi polimerici apre nuove prospettive applicative per questi materiali per la possibilità di ottenere il massimo miglioramento delle proprietà fisiche finali del materiale, e alle molteplici applicazioni che possono emergere dalla presenza di ordine a lungo raggio e che possono sfruttare sia le proprietà fisiche della matrice polimerica già nanostrutturata, sia le caratteristiche "*nanospecifiche*" dei componenti inclusi.

In base alle proprietà delle nanoparticelle depositate (metalliche, semiconduttive, magnetiche etc.) è possibile realizzare differenti applicazioni nel campo della microelettronica o optoelettronica.

La deposizione di oro è una tecnica di superficie e probabilmente non si ha diffusione di particelle di oro nella matrice polimerica. Comunque, l'interesse crescente nello studio di metodi per creare *patterns* su superfici solide, specialmente su film sottili, rende questo approccio molto interessante per applicazioni che si basano sull'utilizzo di film sottili.

Altre possibili applicazioni di questi materiali potrebbero essere quelle di utilizzarli come substrati per la spettroscopia SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) per analisi di sostanze presenti in tracce e per il controllo in situ di processi molecolari. Mediante questa tecnica è possibile amplificare il segnale Raman di molecole adsorbite in prossimità di nanoparticelle.

Le prospettive di questi materiali sono legate alla possibilità di progettare le architetture molecolari desiderate e sintetizzare copolimeri a blocchi semicristallini, dove le proprietà chimiche e fisiche dei diversi microdomini possono essere controllate e modificate attraverso il controllo del processo di polimerizzazione stereoselettivo. Il controllo fine delle proprietà fisiche dei diversi microdomini guiderà l'inclusione dei *nanofiller*, ed il controllo delle masse molecolari dei diversi blocchi permetterà di variare la dimensione dei domini che contengono le nanoparticelle. In particolare per i copolimeri a blocchi studiati la dimensione dei domini che contengono selettivamente le particelle di oro possono essere modificate variando la massa molecolare del blocco amorfo (EPR).

Anche per i copolimeri a base di PLLA e PEO è stato possibile ottenere, mediante cristallizzazione epitassiale su esametilbenzene, domini lamellari ordinati su larga scala. Questi risultati pongono le basi per studi successivi intesi a costruire domini macroscopici con ordine a lungo raggio nell'orientazione di micro domini lamellari per applicazioni nel campo della sensoristica.

In particolare l'ottenimento di nanostrutture a morfologia lamellare di larga area superficiale, la rimozione selettiva di uno dei blocchi e la successiva funzionalizzazione della superficie del blocco rimanente con gruppi acidi o basici, dovrebbe portare alla costruzione di nanofili assemblati parallelamente tra loro con periodicità dell'ordine dei nanometri, con spessore nanometrico, o di lunghezza dell'ordine dei cm, da utilizzare come elementi di circuiti integrati in dispositivi elettronici in grado di assicurare il riconoscimento molecolare.

E' stato infine messo appunto un semplice metodo che permette di realizzare devices elettronici con funzioni di memoria utilizzando come layer attivo la matrice polimerica nanostrutturata generata dal copolimero a blocchi amorfo PS-*b*-PMMA.

La nanostruttura ordinata generata dal copolimero a blocchi, costituita da cilindri di PS nella matrice di PMMA, viene utilizzata come matrice (*host*) per realizzare un nanocomposito ibrido innovativo in cui la distribuzione delle nanoparticelle ospiti (*guest*) è guidata dall'ordine della matrice preformata.

I cilindri di PS ordinati e impacchettati in un reticolo esagonale sono stati utilizzati per sequestrare selettivamente nanoparticelle di oro passivate con 2-naftalentiolo. I film dei nanocompositi così ottenuti sono stati depositati tra elettrodi di oro per la costruzione di dispositivi elettronici, in cui il film polimerico funge da strato attivo in cui il trasferimento di carica tra le nanoparticelle di oro e le molecole di naftalentiolo genera un effetto memoria.

Nell'ipotesi che ogni cilindro corrisponda ad una cella capace di memorizzare un bit di informazione, il nostro dispositivo ha un potenziale di memorizzazione di informazioni pari a $2.8 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ (densità di bit), e tale valore può anche essere aumentato riducendo la distanza tra i cilindri (variando la composizione del copolimero a blocchi) in modo da avere un maggior numero di elementi per unità di superficie.

E' stato dimostrato, che questo approccio consente di fabbricare dispositivi di memoria con alta densità di immagazzinamento dati. Inoltre, gli eccellenti risultati raggiunti in termini di prestazioni elettriche apre la strada verso la realizzazione di nuovi dispositivi organici contenenti differenti tipi di nanoparticelle funzionalizzate (ossidi, superconduttori, etc.), e la loro ricerca in termini di proprietà fondamentali.

Nanocompositi ibridi a base di copolimeri a blocchi e nanoparticelle metalliche sono di particolare interesse nel campo della nanofotonica. Questi materiali presentano interessanti proprietà ottiche in quanto si può generare una risonanza plasmonica di superficie localizzata, mediante eccitazione del plasmone di superficie, che rende

possibile la diffusione in maniera amplificata della radiazione elettromagnetica incidente.

Queste proprietà rendono questi materiali ideali per la costruzione di sensori chimici, sensori di imaging, per la costruzione di guide d'onda e di altri dispositivi.

APPENDICE

A1. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Su ogni campione non trattato è stata effettuata un'analisi termica mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), al fine di determinare le temperature di fusione, di cristallizzazione e di transizione vetrosa. E' stato utilizzato il calorimetro DSC Mettler-822 con sistema *intra cooler* e l'analisi è consistita nel sottoporre pochi milligrammi di campione, in flusso di azoto, a una scansione termica in un opportuno intervallo di temperatura. Il campione è stato prima portato a una temperatura superiore al suo punto di fusione, poi raffreddato e infine di nuovo riscaldato fino a fusione. Dalle curve DSC del ciclo termico si sono ricavate, rispettivamente, le temperature di prima fusione, di cristallizzazione e di seconda fusione. Inoltre in tutti i passaggi, la velocità di scansione termica è stata mantenuta costantemente a 10°C/min.

A2. Diffrazione dei raggi X (WAXS)

I profili di diffrazione dei raggi X dei copolimeri dei campioni analizzati sono stati ottenuti con un diffrattometro automatico per polveri Philips, utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$ filtrata con nichel. I profili sono stati registrati mediante una scansione continua dell'angolo di diffrazione 2θ a una velocità di 0.01°/s.

Dai profili di diffrazione dei raggi X è stato possibile determinare l'indice di cristallinità (x_c) dei campioni, ovvero la frazione di campione in fase cristallina rispetto alla massa totale. Nell'ipotesi che l'intensità diffratta sia proporzionale alla quantità di materiale che diffrange, e che la capacità scatterante della fase cristallina e della fase amorfa sia uguale, il grado di cristallinità x_c è uguale al rapporto tra l'intensità di diffrazione della sola fase cristallina e l'intensità di diffrazione di tutto il campione. Si misurano quindi le aree relative alla diffrazione delle fasi cristallina ed amorfa dopo la sottrazione di un'opportuna linea di base come mostrato nella figura 1.

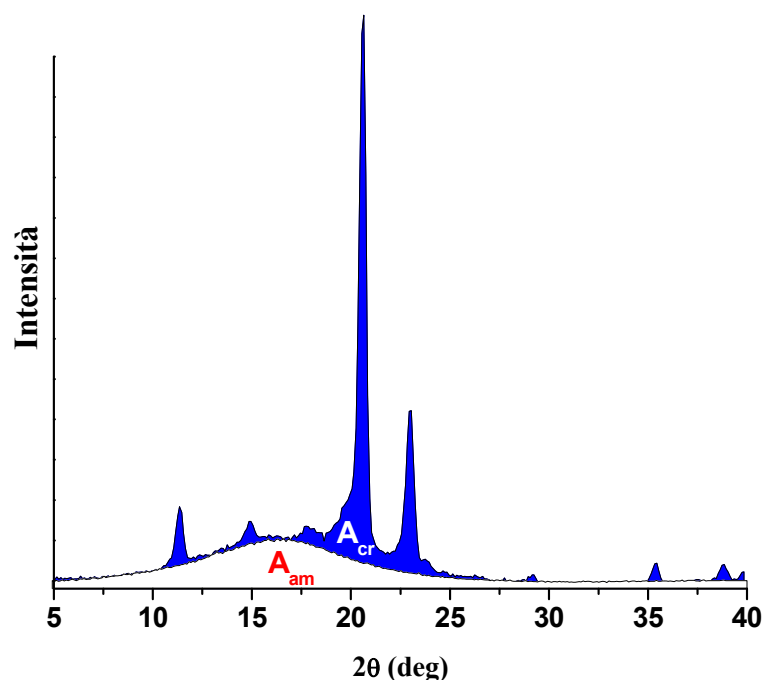


Figura 1: Profilo di diffrazione dei raggi X del campione PE-b-sPP-2; la zona scura corrisponde alla frazione di fase cristallina del materiale in esame, mentre la restante zona alla frazione amorfa.

Il grado di cristallinità si calcola quindi dalla relazione:

$$x_c = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}}$$

Per alcuni campioni sono stati registrati i profili di diffrazione a diverse temperature con lo scopo di studiare il comportamento dei due blocchi costituenti i copolimeri al variare della temperatura. Tali misure sono state effettuate utilizzando un diffrattometro automatico per polveri Philips collegato ad un'unità di controllo termico Anton Paar.

A3. Diffrazione dei raggi X al basso angolo (SAXS)

Film dei campioni analizzati di spessore 0.1- 0.5 mm sono stati analizzati mediante diffrazione dei raggi X al basso angolo (SAXS), al fine di ricavare informazioni inerenti allo spessore delle lamelle cristalline, del long spacing e del loro comportamento allo stato fuso.

Dal momento che la radiazione elettromagnetica interagisce con gli elettroni, ciò che produce diffusione a basso angolo sono le variazioni nella densità elettronica della materia irradiata, variazioni su una scala che dipende dalla lunghezza della radiazione incidente. Il caso più semplice è quello di una porzione di materia a densità elettronica costante, una particella, che si trova in un mezzo con densità elettronica differente, la matrice (per esempio una macromolecola in un solvente).

La differenza di densità elettronica tra particella e matrice viene anche detta contrasto perché più essa è grande, maggiore è l'intensità diffusa. Su scala atomica, la densità elettronica varia con continuità da valori alti nell'intorno delle posizioni atomiche a valori bassi nello spazio tra atomo e atomo. La diffusione dei raggi X a basso angolo rappresenta quindi una sonda ed è per questo non sensibile alle fluttuazioni di densità elettronica su scala atomica e una porzione di materia a composizione omogenea viene avvertita come una particella omogenea. Questo significa anche che a produrre diffusione a basso angolo sono le particelle sia amorfe che cristalline e, addirittura, pori, bolle, fessure, insomma vuoti all'interno di un materiale altrimenti omogeneo, i quali producono un contrasto di densità elettronica e sono rivelabili utilizzando la tecnica SAXS.

La diffusione al basso angolo è una tecnica in trasmissione, cioè viene inviato normalmente alla superficie del campione un fascio di raggi X monocromatici e si misura lo scattering trasmesso con un rivelatore posto dietro il campione.

Dovendo quindi misurare a ridosso del fascio trasmesso un segnale molto meno intenso del fascio trasmesso stesso, si sono cercate delle strategie per ridurre la dimensione del fascio senza perdere in intensità. Inizialmente si è lavorato con un fascio "puntiforme", eventualmente focalizzandolo sul rivelatore, ma ben presto si è passati a fasci a sezione lineare che consentivano un flusso di fotoni molto superiore, rendendo possibile lo studio anche di campioni a basso potere di scattering.

Maggiore è la risoluzione richiesta, minore deve essere la dimensione del fascio incidente. Tuttavia, mentre la risoluzione aumenta in maniera lineare, l'intensità può decrescere in modo più rapido; per esempio, in uno dei dispositivi più utilizzati, la cosiddetta camera di Kratky, essa dipende dal cubo della dimensione del fascio incidente. Per poter espandere la regione a bassi angoli e guadagnare in risoluzione occorrerebbe anche aumentare la distanza campione-rivelatore, ma anche questo va a scapito dell'intensità, così che la maggior parte degli strumenti da laboratorio hanno dimensioni piuttosto ridotte. La possibilità di guadagnare in risoluzione aumentando la

lunghezza d'onda della radiazione è limitata invece dal fatto che alle corrispondenti energie l'assorbimento diventa proibitivo per gran parte dei campioni. Esistono quindi limiti alla risoluzione intrinseci alla quantità di fotoni emessi dalla sorgente di raggi X. Per di più, l'utilizzo di un sistema di collimazione a geometria lineare se da un lato aumenta l'intensità di scattering, oltre a rendere impossibile l'uso di rivelatori bidimensionali e, quindi, più complicato lo studio di fenomeni di orientazione, provoca un allargamento delle intensità di diffusione (smearing). Il dato sperimentale ottenuto in geometria piana viene quindi trasformato mediante una procedura matematica detta desmearing in intensità di diffusione in geometria puntiforme (desmeared) (figura 2).

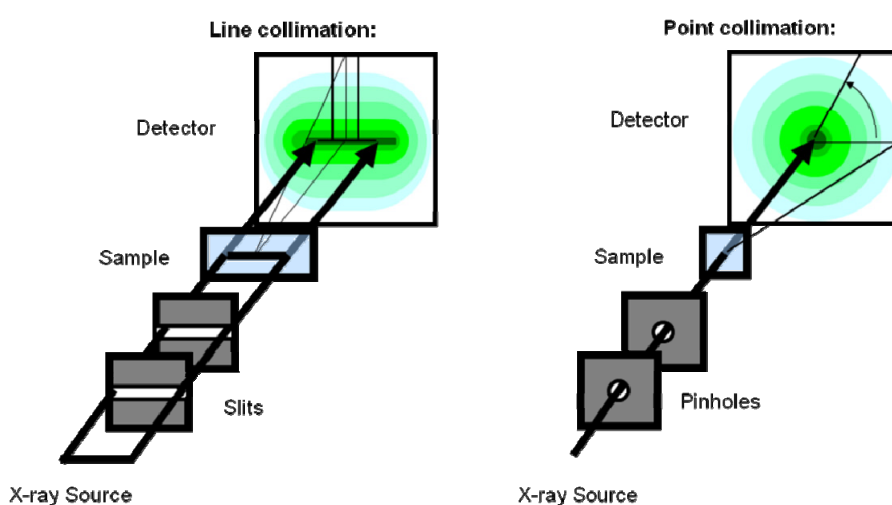


Figura 2: Sistemi di collimazione impiegati nelle apparecchiature SAXS.

Per avere una misura analizzabile quantitativamente è anche necessaria una buona monocromatizzazione (del fascio primario o del fascio diffuso).

L'uso di un cristallo monocromatore riduce in maniera considerevole l'intensità, perciò raramente gli strumenti da laboratorio utilizzano questi dispositivi. Generalmente questa viene ottenuta con una discriminazione elettronica più eventualmente un filtro metallico.

I dati ottenuti al SAXS contengono sia le informazioni sulla forma che sulle dimensioni e addirittura sulle distanze tra le particelle. In generale, queste informazioni si mescolano, rendendo impossibile la loro determinazione. Di solito è necessario introdurre informazioni esterne, come assumere una determinata forma, una certa distribuzione, assenza di scattering inter-particellare o altre ipotesi particolari. In generale, i metodi di analisi si possono dividere in due classi: quelli che cercano di

recuperare l'informazione sulle particelle trasformando i dati sperimentali (con opportune trasformate matematiche analoghe a quella di Fourier, ma specifiche per la particolare forma assunta) e quelli che invece partono dalle particelle, ne calcolano lo scattering e cercano di adattarlo ai dati sperimentali. Per entrambe le strategie sono stati sviluppati molti metodi di analisi.

In molti casi è comunque possibile ottenere informazioni medie facendo alcune ipotesi e concentrandosi su una particolare zona angolare o utilizzando quantità integrate su tutto l'intervallo angolare senza fare complicate trasformazioni matematiche.

Se, invece di analizzare la parte centrale dello scattering (quella a più bassi angoli), studiamo le sue code, troviamo che in molti casi si ha un decadimento asintotico con una legge di potenza con esponente -4 . Porod ha dimostrato che questo è l'andamento previsto rigorosamente nel caso in cui il campione sia un cosiddetto sistema bifasico in cui la densità elettronica, ρ , può assumere solo due valori, per esempio ρ_1 e zero. In questo caso il prodotto $q^4 I(q)$, dove q è il vettore di scattering, tende a stabilizzarsi su un valore costante proporzionale all'area superficiale dell'interfaccia tra le due fasi. Non solo, ma le oscillazioni con cui la curva raggiunge questo valore asintotico indicano l'angolosità della superficie, cioè se essa è liscia o spigolosa. Particolari deviazioni dalla legge di Porod sono state spiegate introducendo diverse funzioni che descrivano la presenza di una interfaccia non netta, cioè un passaggio graduale dal valore ρ_1 a zero. L'approccio di Porod è particolarmente importante perché non ha bisogno dell'ipotesi di sistema diluito, esso vale anche per particelle molto vicine; gli effetti dello scattering dovuto a distanze inter-particellari, infatti, sono ormai smorzati a questi angoli. Il range angolare a cui si raggiunge il valore asintotico dipende dal particolare campione studiato ed è anche possibile che si verifichino due regimi di Porod distinti per due popolazioni di particelle distinte.

Per i campioni studiati in questo lavoro di tesi sono stati collezionate le intensità dei raggi X diffuse al basso angolo (SAXS) a temperatura ambiente e a temperature superiori a quella di fusione mediante un diffrattometro compatto a basso angolo della Anton Paar (SAXSess) in geometria di collimazione lineare (*line collimation*) ed utilizzando la radiazione $K\alpha$ del Cu. Le immagini di diffusione sono state registrate su film BAS-MS "Imaging Plate" (FUJIFILM) e digitalizzate con un lettore digitale FUJIBAS 1800.

I profili di diffrazione (I vs q) nell'intervallo del vettore di scattering $0.08 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 4 \text{ nm}^{-1}$ (con $q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ e 2θ angolo di scattering) sono stati ottenuti e processati con il software SAXSquant 2.0. In particolare, alle intensità WAXS (I vs q) viene dapprima sottratta la *dark current*, ovvero l'intensità che il rivelatore registra anche quando non c'è radiazione incidente, l'intensità diffusa da parte del portacampione vuoto e una costante di background dovuta a fluttuazioni di densità elettronica causate da moti termici degli atomi. Il valore di tale costante, sottratta all'intensità come background (I_{back}), è stato calcolato interpolando il profilo SAXS (I vs q) nell'intervallo di $q = 2 - 4.5 \text{ nm}^{-1}$ con una funzione del tipo:

$$I_{\text{back}} + bq^{-3}$$

con I_{back} e b parametri di fitting.

Inoltre, le intensità di diffusione raccolte in geometria di collimazione lineare, sono state anche corrette mediante una procedura matematica di deconvoluzione con il profilo di intensità del fascio primario, effettuata con il software SAXSquant 2.0, allo scopo di ottenere le corrispondenti intensità in geometria di collimazione puntuale (*point collimation*). Infatti, come già detto, l'impiego di un sistema di collimazione a geometria lineare da un lato offre il vantaggio di avere intensità anche 10 volte superiori rispetto al sistema di collimazione puntuale, in quanto il volume di campione irraggiato è molto più grande e ciò si traduce in tempi di acquisizione notevolmente ridotti, dall'altro provoca un allargamento delle intensità di diffrazione che sono il risultato dello scattering da parte del campione della radiazione proveniente da più sorgenti puntuali allineate (figura 2). E' necessario eliminare tale effetto, attraverso una procedura matematica detta *desmearing*, così da ottenere le corrispondenti intensità di diffrazione in geometria puntuale (*desmeared*).

A4. Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Nel microscopio elettronico in trasmissione viene sfruttato uno schema del tutto analogo a quello dell'ordinario microscopio ottico, nel senso che il fascio incidente attraversa il campione e proietta la sua immagine su di uno schermo fluorescente, invece che sull'oculare. Gli elettroni vengono generati da un filamento di tungsteno ed accelerati da una differenza di potenziale. La focalizzazione del fascio è affidata a una serie complessa di lenti elettromagnetiche, in genere da sei a otto, costituite da avvolgimenti

elettromagnetici disposti simmetricamente rispetto al fascio incidente; hanno il compito di deviare verso l'asse del fascio gli elettroni che tendono a deviare dal medesimo. Il tutto deve operare in vuoto molto spinto. Il fatto che il campione debba essere attraversato dagli elettroni implica che debba essere trasparente ai medesimi, e quindi di spessore ridottissimo (dai 5 ai 500 nm); questo spiega la difficoltà nella preparazione dei provini TEM.

Le immagini TEM sono state ottenute con un microscopio Philips EM 208S operante a un voltaggio di 120 kV (risoluzione puntuale di 0.3 nm) disponibile al C.I.S.M.E (Centro Interdipartimentale di Servizio per la Microscopia Elettronica) dell'Università di Napoli "Federico II" e con un TEM LEO-912AB operante a 120 kV disponibile presso la Stazione Zoologica Anton Dohrn di Napoli.

Per l'osservazione al TEM in alcuni casi le grids sono state sottoposte ad un processo di *staining* con RuO_4 . Tale processo consiste nell'esporre le grid ai vapori provenienti da una soluzione acquosa di RuO_4 per marcare i blocchi amorfi costituenti i copolimeri studiati (o il blocco di PS rispetto al blocco di PMMA nel copolimero PS-*b*-PMMA), in modo tale che essi appariranno scuri all'analisi al TEM. La procedura di preparazione della soluzione di RuO_4 consiste nel far sciogliere in una beuta a temperatura ambiente 1g di periodato di sodio (NaIO_4) in 25 ml di acqua distillata. La soluzione da trasparente diventa biancastra e viene posta in un bagno di acqua e ghiaccio per portare la temperatura della soluzione tra 1-5°C e soltanto dopo raggiunta detta temperatura vengono aggiunti 0.15 g di ossido di rutenio (RuO_2). Infine, la beuta contenente la soluzione, viene rimossa dal bagno di acqua e ghiaccio e tenuta sotto agitazione senza essere esposta alla luce per circa 3-4 ore.

A5. Microscopia a forza atomica (AFM)

La microscopia a forza atomica è una tecnica sperimentale che permette di ottenere immagini di superfici con risoluzione di pochi nanometri, ben superiore a quella di un normale microscopio ottico. La tecnica si basa sulla misura delle interazioni tra una sonda ed il campione da analizzare che possono essere di natura repulsiva o attrattiva, quindi la deflessione della sonda può essere verso l'alto o verso il basso dipendentemente dall'interazione. Un rivelatore registra l'ampiezza della deflessione in corrispondenza di ogni punto (x, y) della superficie e traduce tale valore in informazioni sulla topografia del campione in esame. In generale è possibile operare in due modalità.

La modalità di contatto in cui la sonda è sempre a contatto con la superficie, e la modalità di “tapping” in cui la sonda viene fatta oscillare sulla superficie muovendo al contempo il campione lungo le direzioni trasversali. Quest’ultima modalità è preferibile per superfici rugose, in quanto agganciando opportunamente la sonda alla superficie in maniera che durante il periodo in cui la sonda è in basso il campione viene appena sfiorato, si evita la frattura della punta e/o si scalfire il campione. La risoluzione delle immagini topografiche può raggiungere 1 nm x 1 nm, in dipendenza dal diametro della punta e dalla natura del campione. Analogamente la risoluzione in profondità del campione può raggiungere il valore di 1 nm in misure accurate. Durante la scansione AFM in tapping mode è possibile ottenere almeno due tipi di informazione: mappe strettamente topografiche in cui si ottengono informazioni sui rilievi e le valli della superficie e, attraverso la misura della differenza di fase indotta dalla superficie rispetto all’oscillazione caratteristica imposta alla sonda, l’immagine di fase. Variazioni di fase nella maniera di oscillare della sonda possono essere indotte da variazioni in composizione, adesione, attrito, viscoelasticità e altre proprietà, come ad esempio elettriche e magnetiche adoperando la sonda appropriata. Le immagini AFM sono state ottenute in tapping mode con un microscopio Veeco modello Caliber.

A6. Sintesi di copolimeri a blocchi mediante catalisi metallorganica

Sono stati sintetizzati un set di campioni costituiti da due blocchi cristallizzabili di polietilene e di polipropilene sindiotattico (sPP-*b*-PE), caratterizzati da diverse lunghezze dei due blocchi, e un set di campioni di copolimeri contenenti un blocco cristallizzabile di polietilene o polipropilene sindiotattico, legato ad un blocco amorfo costituito da un copolimero statistico etilene-propilene (EPR) (PE-*b*-EPR o sPP-*b*-EPR). Le sintesi sono state effettuate utilizzando un catalizzatore non metallocenico costituito da un complesso ottaedrico del titanio con leganti chelanti imminofenossidi, avente simmetria C₂ attivato con metilalumossano (MAO) (in soluzione toluenica al 10% in peso) in combinazione con 2,6-diterbutilfenolo. Il complesso precursore catalitico è il bis[*N*-(3-*tert*-butilsalicilidene)-2,3,4,5,6-pentafluoroanilinato]titanio (IV) dicloruro, mostrato in figura 3 (qui di seguito indicato con la dicitura abbreviata FI). A differenza dei classici catalizzatori di Ewen, per i quali la sintesi di copolimeri a blocchi non è realizzabile a causa delle reazioni di terminazione e trasferimento di catena, il

complesso FI, una volta attivato dal MAO permane “vivente” durante il tempo medio di reazione permettendo una polimerizzazione “vivente” e quindi la sintesi di copolimeri a blocchi, e con una distribuzione stretta della masse molecolari dei blocchi.

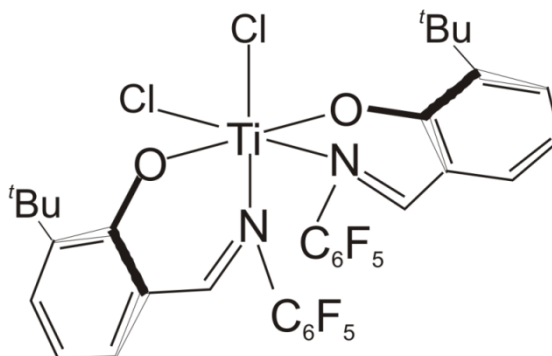


Figura 3: Precursore catalitico utilizzato per la sintesi dei copolimeri a blocchi, bis[N-(3-*tert*-butilsalicilidene)-2,3,4,5,6-pentafluoroanilinato]dicloruro di titanio (IV).

Per quanto riguarda i solventi usati nelle prove di polimerizzazione, il toluene è stato acquistato dalla Aldrich. Infine, il propene e l’etilene “polymerization grade” (SON, IP 2.0) sono stati usati così come ricevuti.

Tutte le operazioni di manipolazione ed uso dei sistemi catalitici sono state effettuate in atmosfera inerte, a causa dell’estrema reattività di questi verso l’acqua e l’ossigeno, anche presenti solo in tracce. A tal fine, si è fatto uso di tecniche di Schlenk o, laddove necessario, di una “glove box” della Vacuum Atmospheres, in grado di mantenere un’atmosfera di Argon con concentrazioni limite in volume di H₂O e O₂ pari a 5 ppm e 1 ppm, rispettivamente. Le reazioni di copolimerizzazione sono state condotte in un reattore di vetro PyrexTM a tre colli da 250 mL, provvisto di una camicia esterna per la termostatazione e di un agitatore magnetico. Dei due colli laterali, uno è a giunto filettato tipo SVLTM (diametro 15 mm), ed è chiuso con setto perforabile in gomma siliconica; l’altro è provvisto di un rubinetto ROTAFLOTM con portagomma, per il collegamento ad una rampa vuoto/azoto. Il collo centrale, a giunto filettato tipo SVLTM (diametro 30 mm), è utilizzato per il caricamento del solvente di reazione.

Quella che segue è una descrizione delle procedure utilizzate per la sintesi di copolimeri a blocchi aventi entrambi blocchi cristallizzabili (A) ed un blocco cristallino legato chimicamente ad un blocco amorfo (B).

- **Sintesi di copolimeri PE-*b*-sPP (A).**

Dopo aver caricato in atmosfera inerte il reattore di polimerizzazione con il solvente di reazione (toluene), la quantità opportuna di co-catalizzatore, la soluzione viene saturato con etene alla pressione di 0.3 atm. Si dà inizio alla reazione iniettando il catalizzatore nell'ambiente di reazione e dopo il tempo prestabilito (10-15 minuti) si rimuove il monomero presente in ambiente di reazione mediante lavaggi con azoto e si collega il reattore con la bombola di propene alla pressione di 2 bar.

I diversi tempi di reazione con i quali si conducono le polimerizzazioni di propene ed etene danno luogo alla diversa lunghezza relativa dei due blocchi cristallini.

- **Sintesi di copolimeri sPP-*b*-EPR ed PE-*b*-EPR (B)**

Dopo aver caricato in atmosfera inerte il reattore di polimerizzazione con il solvente di reazione (toluene), la quantità opportuna di co-catalizzatore, l'azoto residuo, viene allontanato sotto vuoto mediante una pompa da vuoto a membrana (pressione finale, 15 mbar). Si satura quindi la fase liquida, termostata a 10°C, con il propene alla pressione parziale di 2,0 bar (catalizzatore = 45 mg; MAO = 5.0 mL), e si dà inizio alla reazione iniettando attraverso il setto perforabile una quantità opportuna di catalizzatore, precedentemente disciolto in una soluzione preparata alla stessa concentrazione di co-catalizzatore Al-alchilico di quella già presente nel reattore. Dopo un tempo selezionato, mediante una siringa sono state prelevati 5 mL di fase gas ed è stata collegata la bombola di etilene alla pressione di 2,0 bar in modo da permettere l'ingresso di piccole quantità di etilene nel sistema di reazione. La concentrazione di etilene nel sistema di reazione viene controllata mediante analisi gascromatografica in modo da avere una concentrazione di etilene non superiore al 3 mol%.

Per i campioni PE-*b*-EPR la sintesi è analoga per la formazione del blocco amorfo con la differenza che precedentemente era stato già sintetizzato il blocco cristallino PE analogamente alla procedura (A).

Dopo il tempo desiderato tutte le reazioni sono state bloccate per iniezione di acido cloridrico, i prodotti coagulati in metanolo acidificato con HCl, e la sospensioni tenute sotto vigorosa agitazione per circa un'ora a temperatura ambiente. I polimeri ottenuti sono stati filtrati ed asciugati in stufa da vuoto per almeno 12 h a 25°C e 15 mbar.

A7. Sintesi dei copolimeri a base di PLLA e PEO

La sintesi della struttura dendronizzata prevede due passaggi come descritto di seguito:

1. Dendronizzazione del nucleo a base di m-PEO;
2. Polimerizzazione del lattide a partire dal nucleo a base di m-PEO “dendronizzato”.

I due campioni di polioossietilene-monometiletere (m-PEO) usati come nucleo (“core”) di partenza per la sintesi dei copolimeri lineari sono commercialmente disponibile ed hanno massa molecolare $M_n=2000$ Da con indice di polidispersione M_w/M_n pari a 1.04. e $M_n=5000$ Da ed indice di polidispersione non disponibile.

Il m-PEO, oltre ad essere usato tal quale come iniziatore monofunzionale per la sintesi del copolimero lineare, è stato ulteriormente funzionalizzato attraverso un processo di dendronizzazione, per fornire un numero variabile di gruppi ossidrilici al terminale di catena. Tali nuclei multifunzionali hanno rappresentato la base per la sintesi dei copolimeri dendronizzati di generazione 1 (G1) e generazione 2 (G2) attraverso un approccio “core first”.

I nuclei polimerici “dendronizzati” sono stati ottenuti attraverso reazione dell’anidride benzilidene-2,2-diossimetil propionica con m-PEO in presenza di dimetilammino piridina (DMAP) in diclorometano. La successiva idrogenazione, catalizzata da Pd/C, ha fornito il nucleo G1. Si noti che reiterando il processo è possibile ottenere il nucleo G2 contenente 4 gruppi ossidrilici (figura 4). Reiterando il processo n volte è possibile quindi ottenere nuclei con un numero di gruppi ossidrilici 2^n suscettibili di dar luogo a polimeri dendronizzati di generazione G_n .

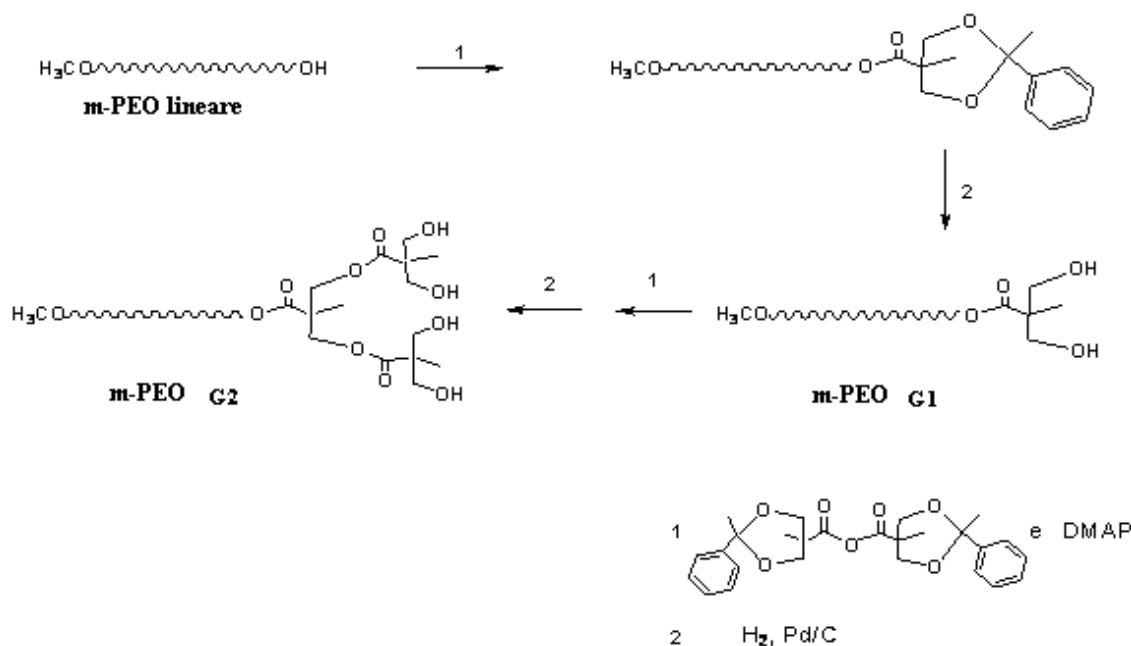


Figura 4: Sintesi dei nuclei polimerici “dendronizzati” di G1 e G2

Dai nuclei di m-PEO dendronizzati G1 e G2 la sintesi dei copolimeri è stata effettuata eseguendo una reazione di tipo ROP ossia una polimerizzazione ad apertura d’anello del lattide in presenza di $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$.

La polimerizzazione è stata effettuata inizialmente sul m-PEO lineare per poi essere eseguita anche sul m-PEO G1 e G2.

La reazione procede in due step: nel primo step l’alluminio trimetilico genera *in situ* un legame alluminio alcossido per reazione con i gruppi idrossilici terminali dell’m-PEO, successivamente sui gruppi alcossido avviene la crescita delle catene polilattidiche (figura 5).

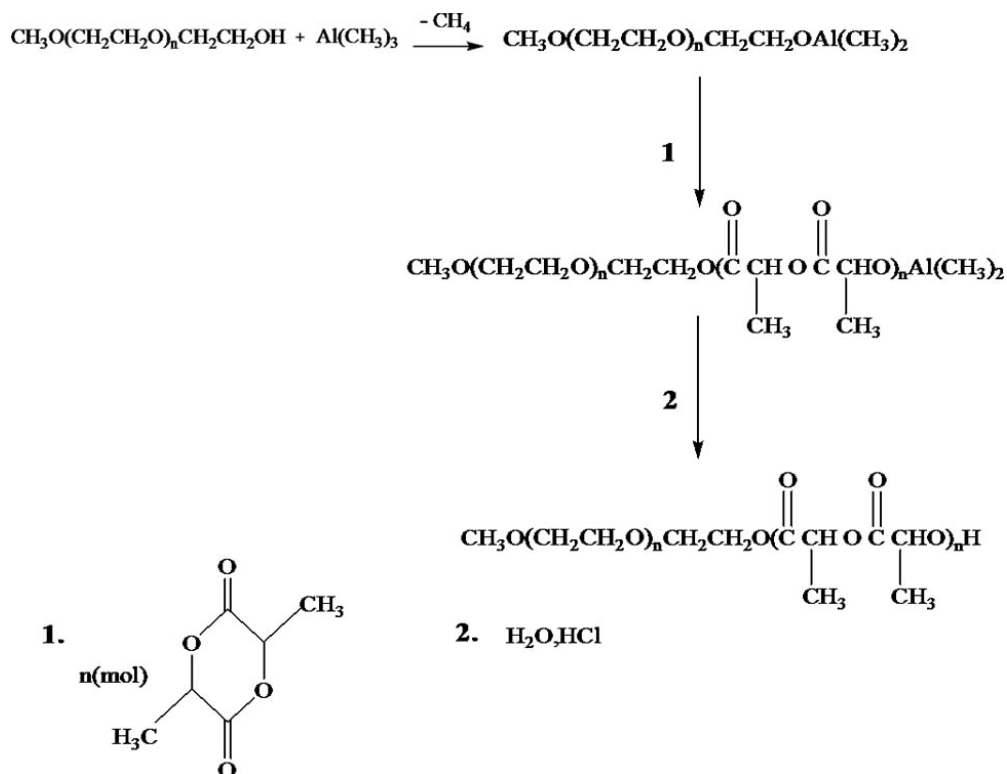


Figura 5: Sintesi del copolimero lineare attraverso ROP.

A8. Sintesi di nanoparticelle di oro con superficie passivata con 2-naftalentiolo (NT-AuNPs)

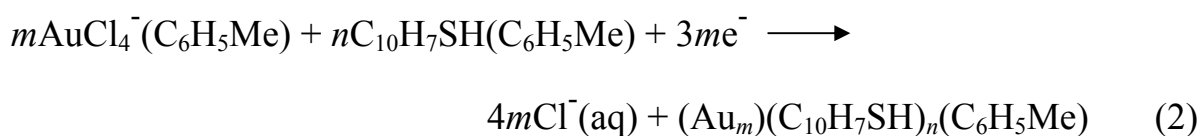
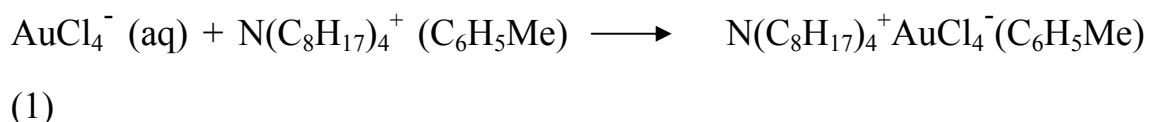
Le nanoparticelle di Au con superficie passivata con 2-naftalentiolo (NT-AuNPs) (figura 9) sono state sintetizzate mediante il metodo descritto da Brust et al., secondo una procedura di sintesi che utilizza un rapporto equimolare tra oro e 2-naftalentiolo.

Sono stati miscelati 10 ml di una soluzione acquosa di Idrogeno Tetracloroaurato (HAuCl_4) (30 mmol dm^{-3}) con 26.67 ml di una soluzione di Bromuro di ottilammonio ($\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^+ \text{Br}^-$) in toluene (50 mmol dm^{-3}). La miscela bifasica viene sottoposta a vigorosa agitazione fino a completo trasferimento del sale di oro dalla fase acquosa alla fase organica. L'avvenuto processo è evidenziato dal fatto che la fase acquosa transisce da una colorazione giallo oro alla trasparenza. Successivamente, grazie all'utilizzo di un

imbuto separatore, la fase acquosa viene allontanata dalla soluzione e alla fase organica vengono aggiunti, sotto agitazione, 48.1 mg di Naftalentiolo ($C_{10}H_7SH$).

8.33 ml di una soluzione acquosa fresca di Boroidruo di Sodio ($NaBH_4$) (0.4 mol dm^{-3}) vengono quindi aggiunti alla miscela sotto vigorosa agitazione.

Il meccanismo completo può essere descritto dall'equazione (1) e (2):



Le condizioni della reazione determina il rapporto di tiolo a Au, ossia il rapporto n/m .

Dopo l'aggiunta dell'agente riducente ($NaBH_4$) la fase organica passa da una colorazione arancione ad un marrone scuro. La reazione deve procedere sotto agitazione per 3 ore al termine delle quali la fase organica viene evaporata fino a secco in un evaporatore rotante e quindi miscelata con 30 ml di etanolo assoluto. La soluzione ottenuta viene centrifugata e il natante viene allontanato grazie all'ausilio di una pipetta pasteur. Il solido ottenuto viene quindi miscelato con altri 30 ml di etanolo assoluto e nuovamente centrifugato. Quest' ultima operazione viene ripetuta per due volte. Infine il solido di fondo ottenuto viene solubilizzato in diclorometano in quantità minima e trasferito in un contenitore per lo stoccaggio dal quale la fase liquida viene allontanata, sotto cappa, grazie all'ausilio di un getto di aria compressa.

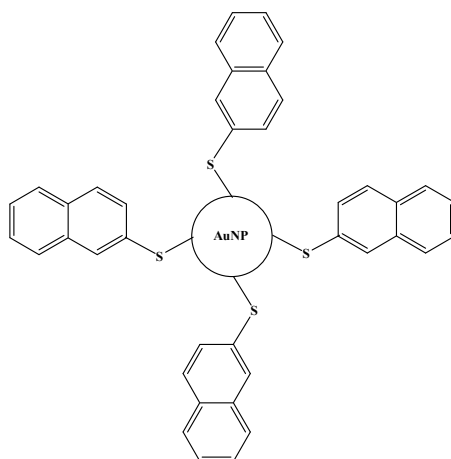


Figura 9: Struttura di una AuNP passivata con unità di 2-naftalentiolo

L'ottenimento delle nanoparticelle di oro passivate con 2-naftalentiolo è stato valutato mediante indagine spettroscopica UV-visibile.

Ciò viene effettuato confrontando le posizioni dei massimi di assorbimento di sospensioni di nanoparticelle di oro in toluene con dati di letteratura.³³ Gli spettri di assorbimento UV-vis sono stati registrati utilizzando uno spettrofotometro Varian mod. Cary 3, interfacciato con un personal computer. Lo spettro di assorbimento UV-visibile delle NT-AuNPs sospese in toluene viene riportato in figura 10.

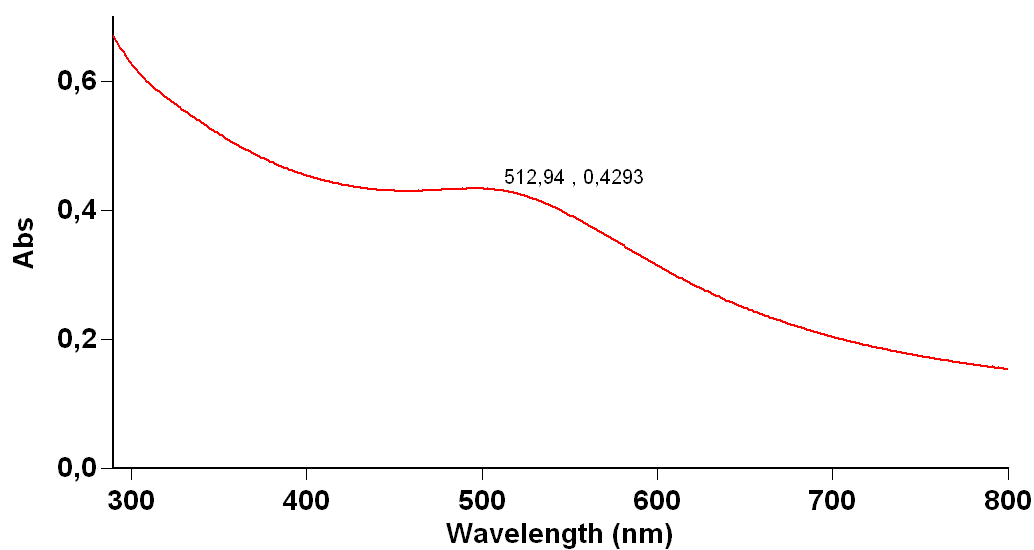


Figura 10: Spettro di assorbimento UV-visibile delle NT-AuNPs sospese in toluene

Come è possibile osservare dalla figura 10 la curva di assorbimento presenta un massimo slargato intorno ai 520 nm. Tale dato confrontato con quello di letteratura indica l'avvenuta formazione delle nanoparticelle di oro passivate con naftalentiolo.

A9. Analisi termo gravimetrica delle nanoparticelle di oro con superficie passivata (NT-AuNPs)

Misure termogravimetriche (TGA) delle NT-AuNPs sono state effettuate a 10 °C/min usando una TGA Q5000_{IR} thermo-balance dalla TA Instruments. I termogrammi della TGA delle NT-AuNPs esibiscono (figura 11), dopo una piccola perdita di peso inferiore all'1% intorno a 100 °C, una perdita di massa di ≈ 17 % nell'intervallo di temperatura 210-280 °C. Si ottiene alla fine un residuo dell'83 %. La perdita in peso del ≈ 17 % corrisponde alla degradazione della fase organica costituita dal naftalentiolo (NT) mentre il residuo dell'83 % corrisponde alle particelle di Au. Pertanto, per il dato TGA, la resa della reazione che porta alla formazione delle NT-AuNPs corrisponde al 76%.

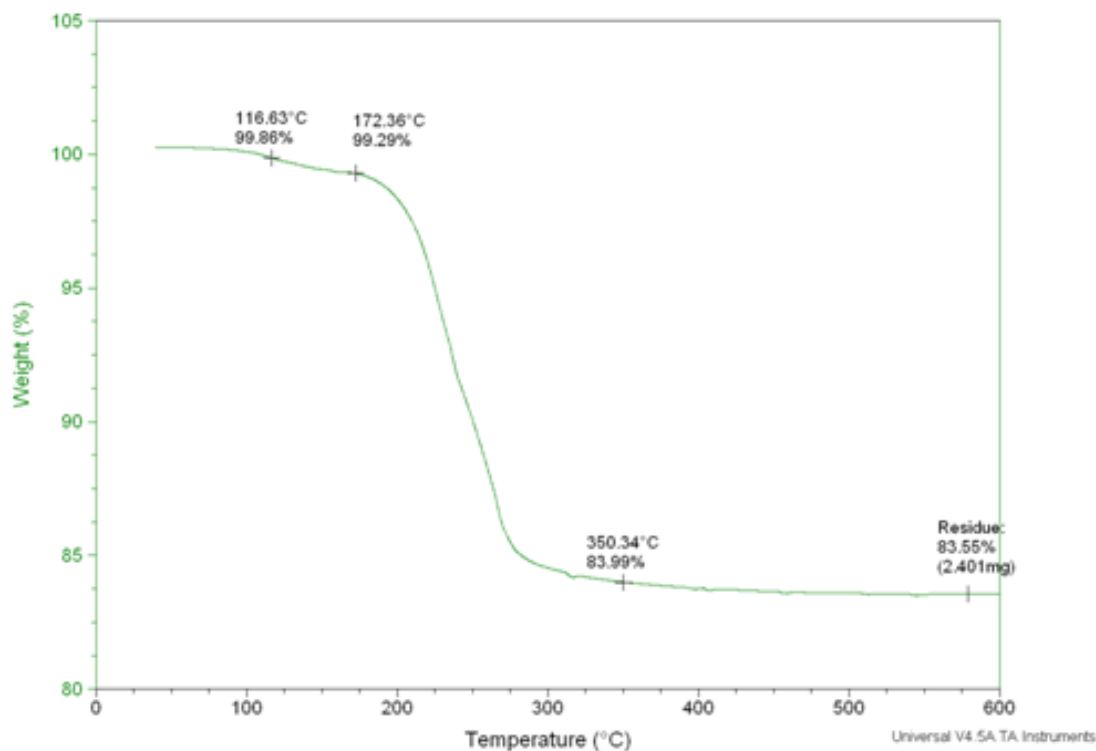


Figura 11: Curva termogravimetrica delle nanoparticelle NT-AuNPs

A10. Calcolo degli spessori dei domini amorfi e cristallini nei copolimeri sPP-*b*EPR

Lo spessore dei domini amorfi e cristallini di film del copolimero sPP-*b*-EPR-1 cristallizzati epitassialmente su 3Ph è stato determinato dalle immagini TEM utilizzando il metodo descritto in figura 12 mediante un software per l'elaborazione delle immagini (ImageJ). Questo approccio ha permesso di calcolare una distribuzione statistica degli spessori dei domini amorfi e cristallini (figura 13).

A Immagine TEM originale

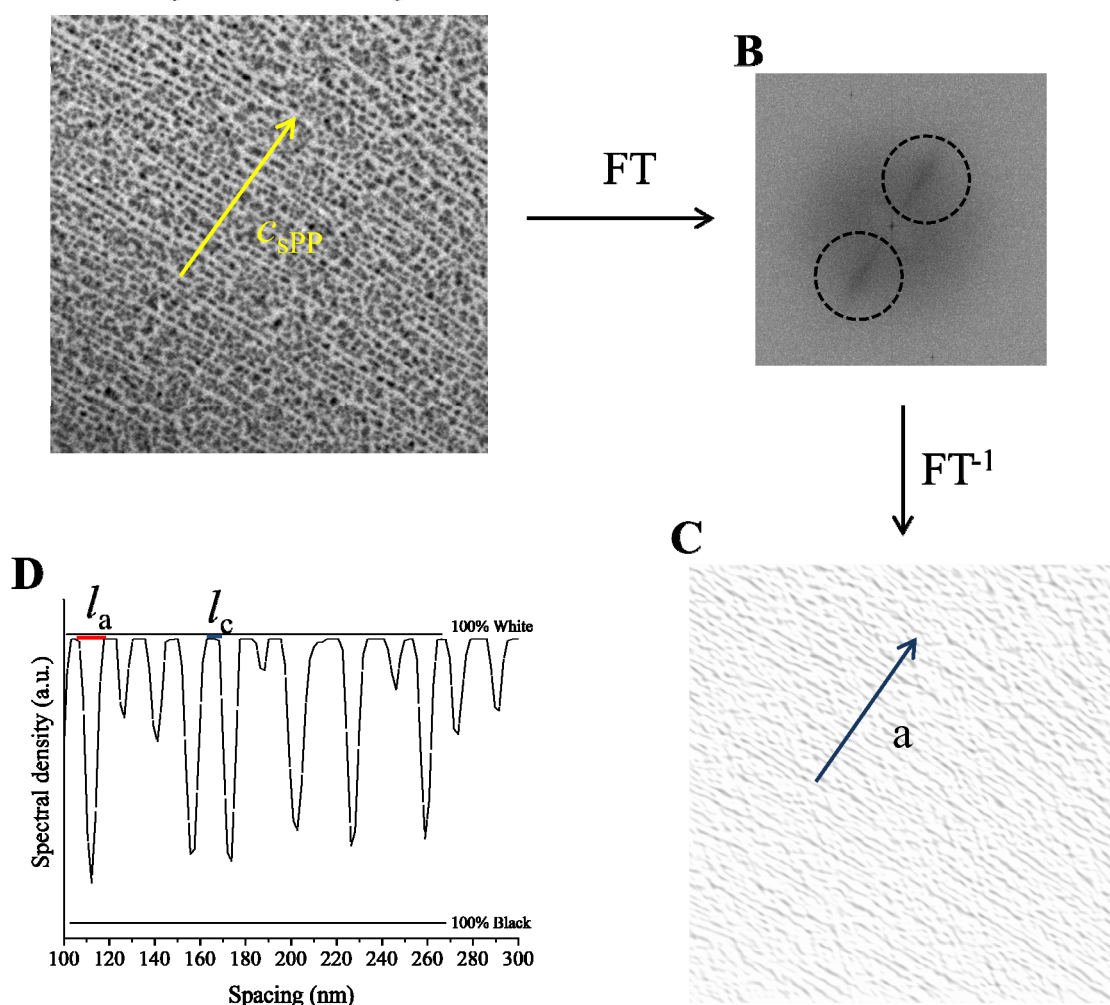


Figura 12: (A) Immagine bright field originale del copolimero sPP-*b*-EPR-1 cristallizzato epitassialmente su 3Ph e decorato con nanoparticelle d'oro. (B) Trasformata di Fourier dell'immagine A. (C) Antitrasformata di Fourier calcolata nelle zone cerchiare in B. La lettura dell'intensità lungo la linea perpendicolare alle lamelle (linea a) in C permette di calcolare il profilo monodimensionale riportato in D. In C le zone scure corrispondono ai domini amorfi decorati con oro e le zone chiare alle lamelle cristalline.

I valori letti dal profilo monodimensionale (figura 12 D) sono stati utilizzati per costruire gli istogrammi riportati in figura 13.

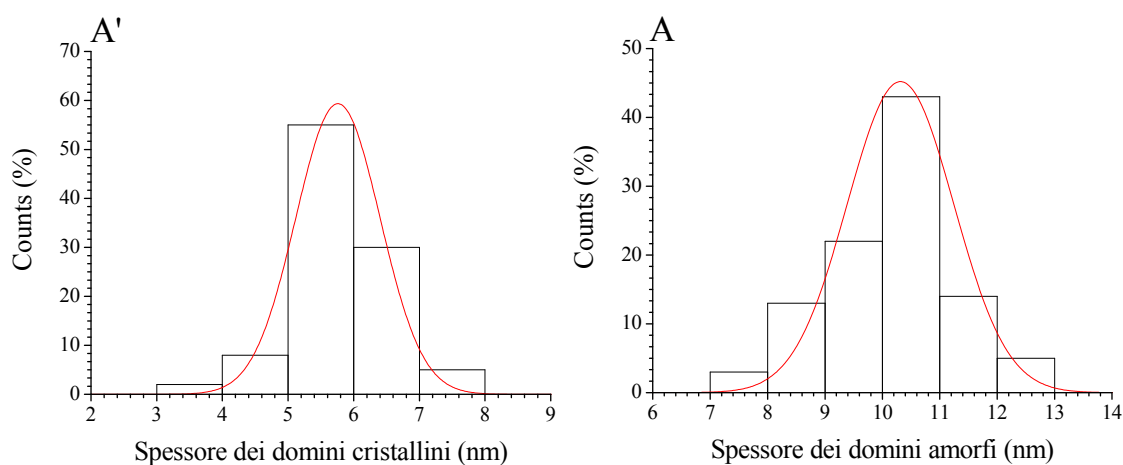


Figura 13: (A, B) Distribuzione degli spessori cristallini e amorfi di film del copolmero sPP-*b*-EPR-1 cristallizzato epitassialmente su 3Ph. La linea continua rappresenta il fit Gaussiano eseguito sui dati sperimentali riportati negli istogrammi.

A11. ^{13}C NMR campioni sPP-*b*-EPR, PE-*b*-EPR e PE-*b*-sPP

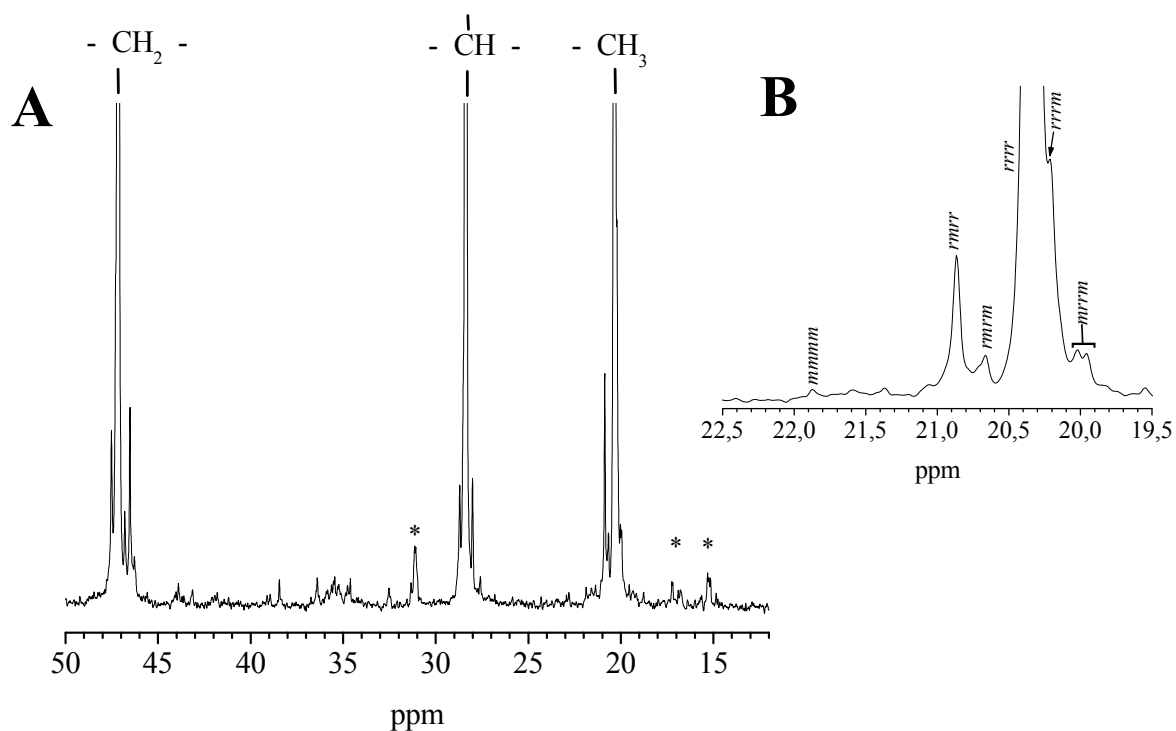
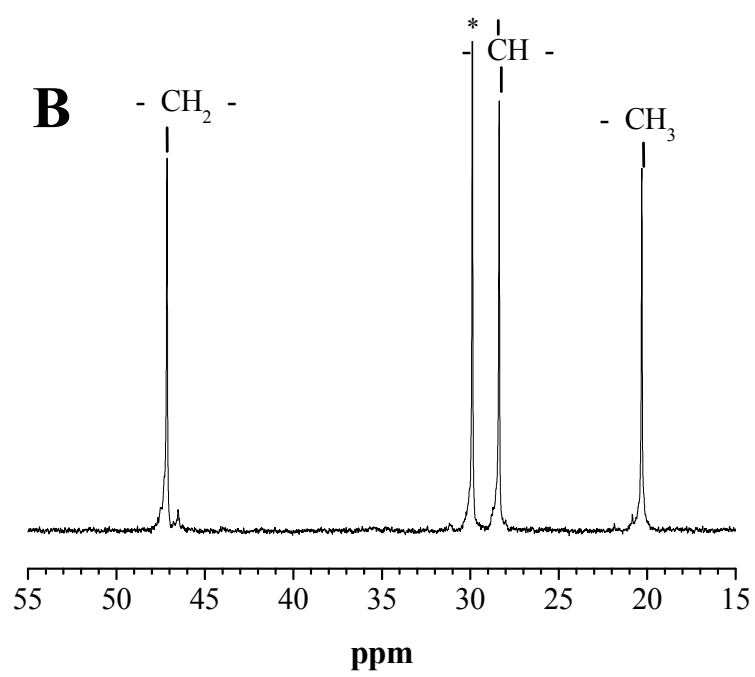
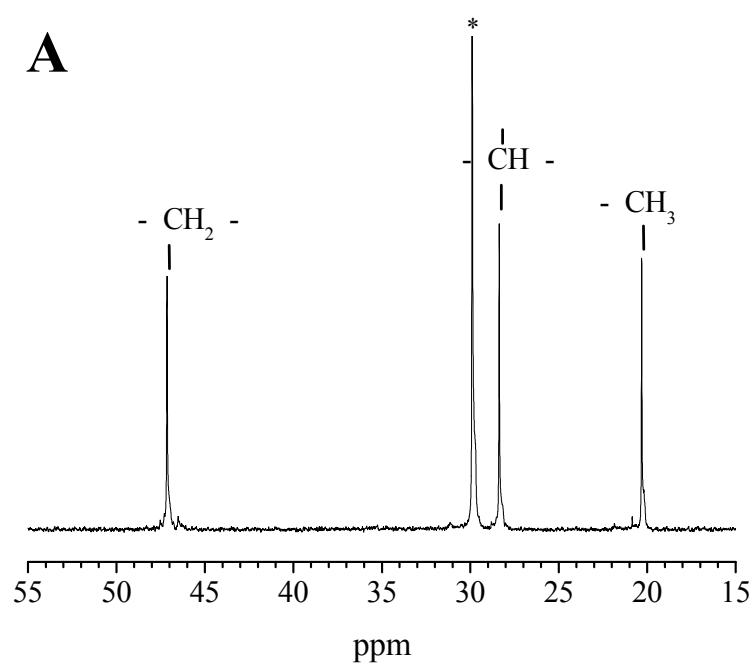


Figura 14: Spettro ^{13}C NMR (in tetracloroetano-1,2- d_2 a 120 °C) del campione sPP(FI). La scala del chemical shift è in ppm ed il riferimento è il tetrametilsilano. Per evidenziare i segnali minori, i picchi principali sono fuori scala. **(A):** Le regioni di chemical shift in cui cadono le risonanze dei carboni metilenici (45-50 ppm), metinici (25-30 ppm) e metilici (19-21 ppm) tipiche del sPP esente da errori di concatenamento sono indicate in figura. Le risonanze diagnostiche degli errori di concatenamento testa-testa e coda-coda in corrispondenza dei carboni primari (chemical shift 14- 17 ppm) e dei carboni terziari (a ≈ 31 ppm) rispettivamente, sono indicate con un asterisco. **(B):** Si riporta su scala espansa la regione dei chemical shift relativa ai carboni dei gruppi metilici in cui vengono indicate le attribuzioni alle varie pentadi steriche.



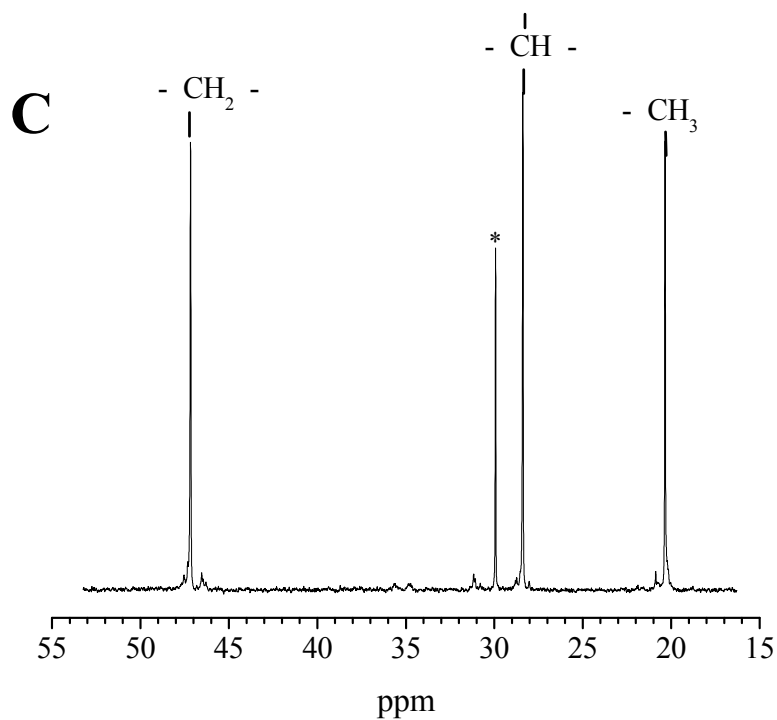
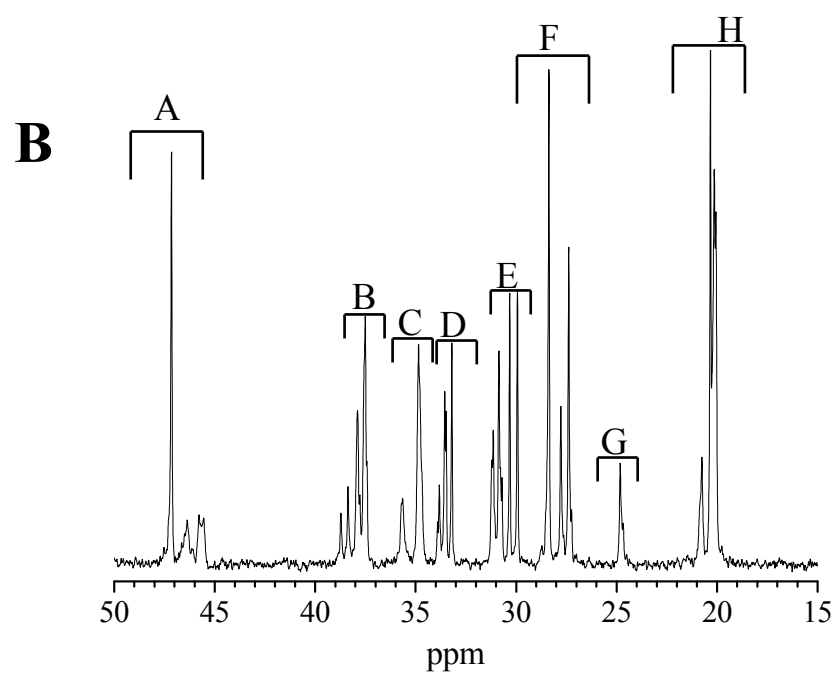
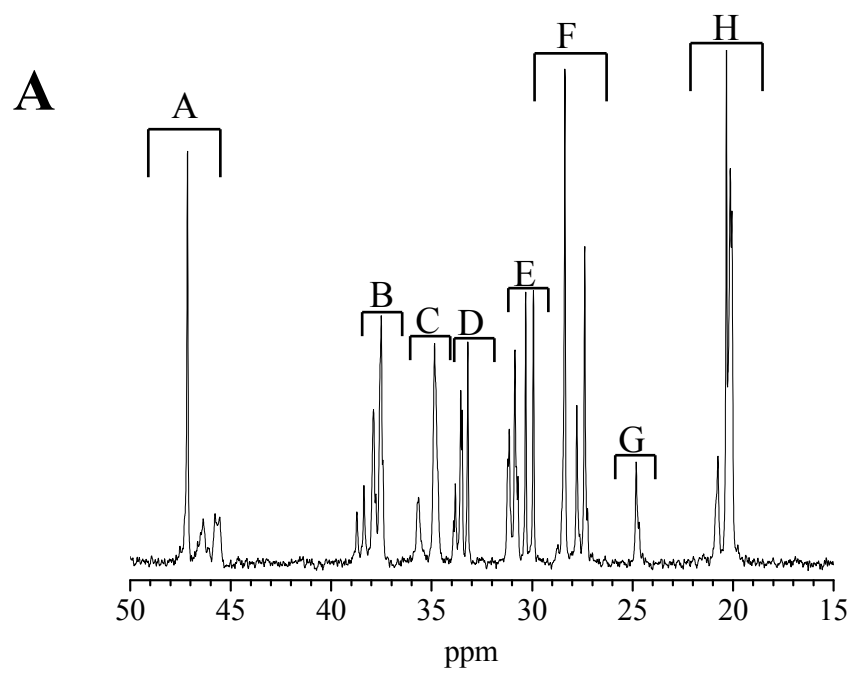


Figura 15: Spettri ^{13}C NMR (in tetracloroetano-1,2- d_2 a 120 °C) dei campioni PE-b-sPP2 (**A**), PE-b-sPP6 (**B**), PE-b-sPP5 (**C**). La scala del chemical shift è in ppm ed il riferimento è il tetrametilsilano. Le regioni di chemical shift in cui cadono le risonanze dei carboni metilenici (45-50 ppm), metinici (27-28 ppm) e metilici (19-21 ppm) tipiche del sPP sono indicate in figura. Le risonanze diagnostiche dei carboni metilenici (28-30 ppm) tipiche del PE sono indicate con un asterisco.



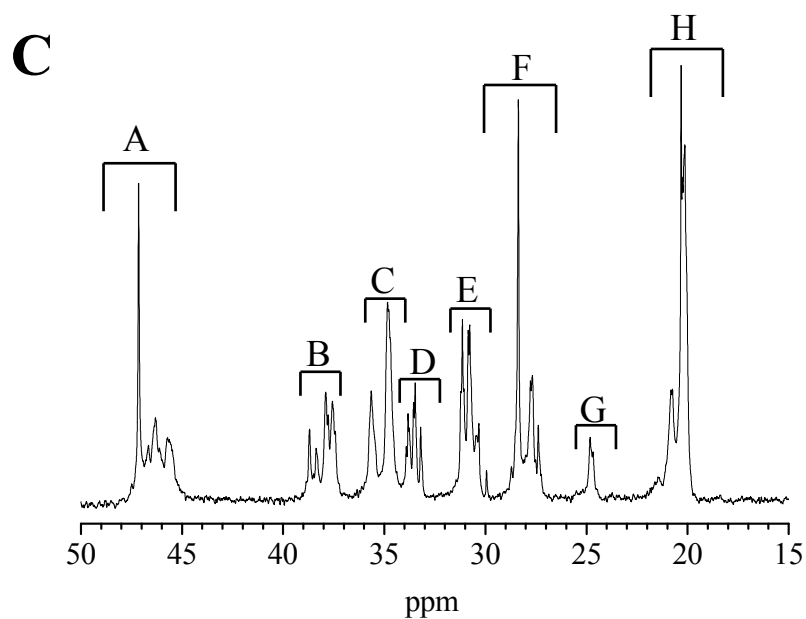
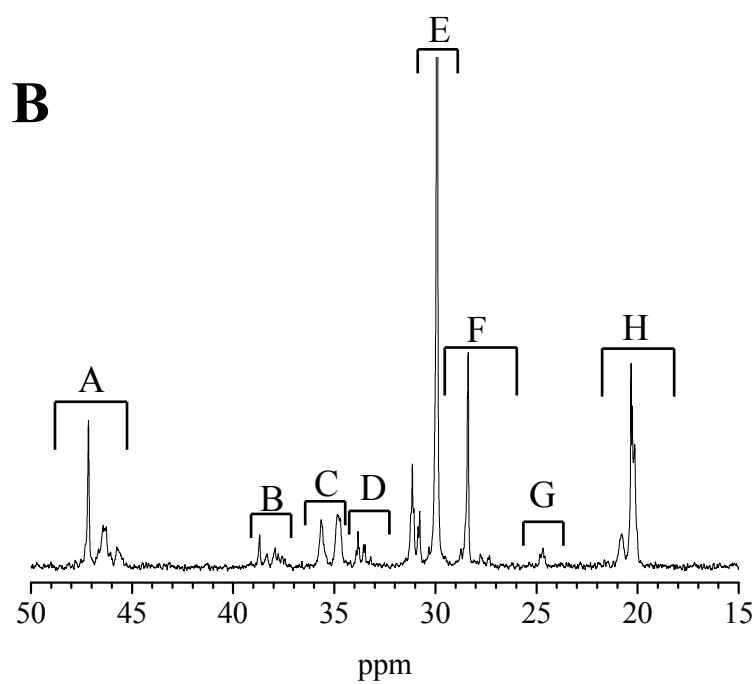
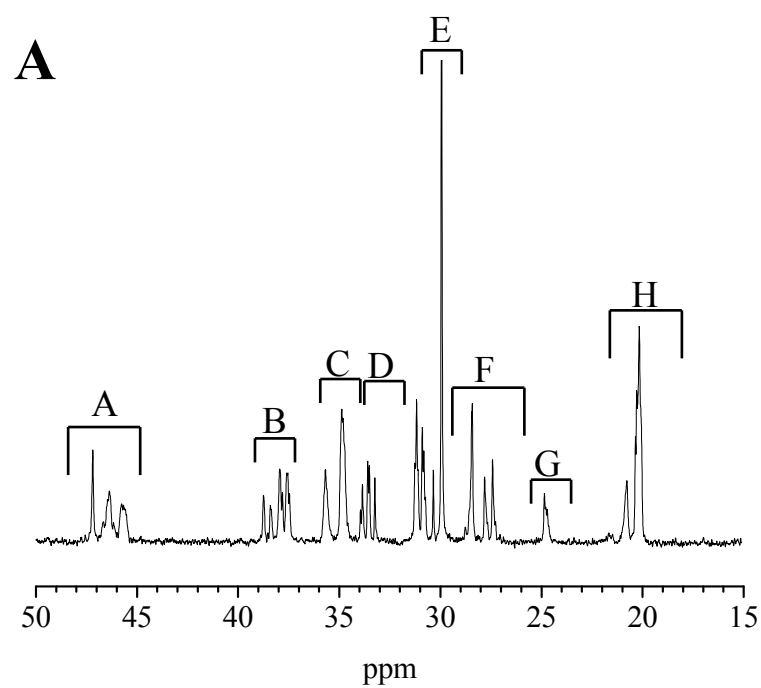


Figura 16: Spettri ^{13}C NMR (in tetracloroetano- $I,2-d_2$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) dei campioni sPP-*b*-EPR1 (**A**), sPP-*b*-EPR2 (**B**), sPP-*b*-EPR3 (**C**). La scala del chemical shift è in ppm ed il riferimento è il tetrametilsilano. Le lettere riportate nello spettro individuano l'intervallo dell'area di chemical shift per cui è stata effettuata l'integrazione delle aree sottese alle risonanze che cadono in quelle regioni



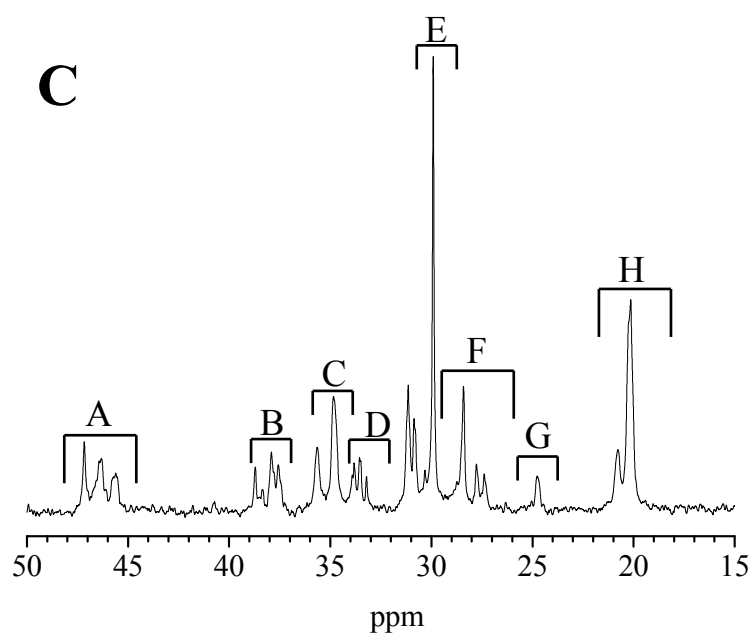


Figura 17: Spettri ^{13}C NMR (in tetracloroetano- $l,2-d_2$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) del campione PE-*b*-EPR4 (**A**), PE-*b*-EPR5 (**B**), PE-*b*-EPR6 (**C**). La scala del chemical shift è in ppm ed il riferimento è il tetrametilsilano. Le lettere riportate nello spettro individuano l'intervallo dell'area di chemical shift per cui è stata effettuata l'integrazione delle aree sottese alle risonanze che cadono in quelle regioni